ORSAY
Série A, N°
ordre
122

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS SUD

Centre d'ORSAY

pour obtenir

le titre de DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

SCIENCES PHYSIQUES (Mention CHIMIE)

par Madeleine CHASTAGNIER

Sujet de la Thèse

ACTION DU DIFLUOROCHLOROBROMOMÉTHANE SUR LES OXYDES DES MÉTAUX DE TRANSITION

Soutenue le 22 Février 1972 devant la Commission d'examen

MM. H. GUÉRIN Président

J. GUY
M. CHAIGNEAU } Examinateurs

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS SUD

Centre d'ORSAY

pour obtenir

le titre de DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

SCIENCES PHYSIQUES (Mention CHIMIE)

par Madeleine **CHASTAGNIER**

Sujet de la Thèse

ACTION DU DIFLUOROCHLOROBROMOMÉTHANE SUR LES OXYDES DES MÉTAUX DE TRANSITION

Soutenue le 22 Février 1972 devant la Commission d'examen

MM. H. GUÉRIN — Président

J. GUY, M. CHAIGNEAU — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN.
BIBL.

A Monsieur le Professeur H. GUERIN

Laboratoire de Chimie des Gaz

et des Combustibles

Université Paris-Sud Centre d'Orsay

qui nous a fait l'honneur de
présider le jury de cette thèse

En témoignage de notre profonde
gratitude pour l'intérêt qu'il a
porté à ce travail et pour la
bienveillance qu'il nous a toujou
manifestée.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549225_0008

A Monsieur le Professeur J. GUY
Directeur adjoint de l'U.E.R.
Etudes Médicales et Biologiques
Université René DESCARTES
de PARIS V

qui nous a fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail

En témoignage de notre sincère reconnaissance

A mon Maître Monsieur M. CHAIGNEAU,

Directeur de Laboratoire de Recherches.

Directeur du Service d'analyse des Gaz

du C.N.R.S.

Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour tous les conseils prodigués au cours de nos études.

A ma mère

ACTION DU

DIFLUOROCHLOROBROMOMETHANE

SUR LES OXYDES DES METAUX DE TRANSITION

AVANT-PROPOS

Ce travail a été entrepris dans le cadre d'un domaine de recherche propre au Laboratoire et relatif aux composés fluorohalogénés du carbone.

Le difluorochlorobromure de carbone a d'ailleurs été l'objet d'une étude de M. CHAIGNEAU et G. Le MOAN concernant sa décomposition pyrogénée en présence d'oxygène et de différents autres gaz oxygénés (1). En présence de dioxyde de carbone ou d'oxyde de carbone, ces auteurs ont observé que la décomposition ne prenait naissance qu'à environ 400°C et, dans ce cas, ne devenait particulièrement intense qu'au voisinage de 500°C. A cette température on note l'apparition de quantités appréciables de carbone libre, de CF_2Br_2, CF_2Cl_2, C_2F_4BrCl, C_3F_6BrCl et de tétrafluorosilane qui résulte de l'action secondaire de certains produits fluorés sur les parois du tube de verre.

Ces premières conclusions montrant que ce corps n'est que relativement stable, nous ont incité à faire une étude de ses propriétés chimiques. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier tout d'abord un certain nombre de réactions entre ce composé et différents oxydes métalliques. Devant l'ampleur de ce projet, il est rapidement devenu nécessaire de faire un choix restrictif parmi les oxydes connus. Ce sont donc les métaux de transition qui ont été abordés dans ces premières recherches.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les techniques expérimentales utilisées au cours de ces recherches sont décrites en distinguant principalement :

- le mode opératoire
- les méthodes analytiques concernant d'une part la phase gazeuse et d'autre part, la phase solide.

MODE OPERATOIRE

Toutes nos expériences ont été effectuées en chauffant la phase solide anhydre en présence du gaz en ampoule scellée, pendant deux heures, en vue d'assurer l'équilibre de la réaction. Le volume de l'ampoule est voisin de 100 cm^3 dans tous les cas et, en tenant compte de celui-ci, la quantité d'oxyde mise en oeuvre a toujours été calculée avec un excès d'environ 50p.100 par rapport à la quantité théorique conduisant au dioxyde de carbone. Les mélanges réactionnels sont alors portés à chacune des températures suivantes 350°C - 400°C et 500°C.

Après refroidissement, les gaz sont recueillis sur la cuve à mercure, mais ce mode de prélèvement ne permettant pas de préserver les solides de la souillure par le

mercure, il s'est avéré nécessaire de faire toutes les expériences au moins en double pour qu'une ampoule soit strictement réservée à l'étude des solides à condition cette fois de sectionner l'extrémité à l'air libre tout en prenant les précautions nécessaires pour éviter le dégagement des gaz dans l'air ambiant et pour protéger les composés formés qui sont parfois altérables au contact de l'oxygène ou de la vapeur d'eau.

La phase solide peut se présenter sous des aspects divers. Le plus couramment, il s'agit d'une poudre constituée par l'oxyde en excès mis en oeuvre auquel se trouvent mélangés le ou les halogénures formés; ces derniers sont alors séparés par extraction à l'eau ou au moyen d'un solvant approprié. Dans certains cas, les composés halogénés ont été isolés à l'état cristallisé par sublimation pendant une demi-heure à la température où s'est effectuée la réaction, en maintenant la partie étroite de l'ampoule en dehors du four. Quelques expériences nous ont permis d'obtenir dès le premier refroidissement les halogénures sous forme de macrocristaux aux angles parfaitement réguliers.

ANALYSE des GAZ

La phase gazeuse a été analysée par les méthodes suivantes qui ont été utilisées en vue de résoudre des problèmes déterminés qui ne peuvent être abordés indifféremment par chacune d'elles :

- Analyse classique sur la cuve à mercure
- Chromatographie en phase gazeuse
- Spectrométrie de masse

A - ANALYSE SUR LA CUVE A MERCURE .

L'usage de la cuve à mercure a été précieux pour déterminer quantitativement les gaz siliciés et le dioxyde de carbone par des réactifs spécifiques. Rappelons qu'il s'agit là d'une méthode analytique qui permet non seulement des dosages avec une grande précision, mais encore de conduire à des phases gazeuses résiduelles dont l'examen par spectrométrie de masse est facilité en raison de l'enrichissement consécutif à l'élimination des composants majeurs.

Les gaz siliciés sont absorbés par une goutte d'eau, quantité suffisante pour ne pas entrainer la dissolution notable du dioxyde de carbone, mais suffisante pour absorber SiF_4 en partant d'une prise d'essai comprise entre 4 et 5ml. Précisons que SiF_4 est facilement absorbé par l'eau qui le décompose avec formation d'acide hydrofluosilicique selon les équations (I) et (II) (2).

(I) $SiF_4 + (x+2)\ H_2O = SiO_2,xH_2O + 4\ HF$

(II) $2\ SiF_4 + 4\ HF \longrightarrow 2\ SiF_6H_2$

d'où la résultante est la suivante :

(III) $3\ SiF_4 + (x+2)\ H_2O \longrightarrow SiO_2,xH_2O + 2\ SiF_6H_2$

M. CHAIGNEAU (3) a d'autre part étudié le mécanisme de l'hydrolyse du tétrafluorosilane qui peut être décomposé selon les équations (IV) (V) et (VI) dont la résultante est identique à l'équation globale (III) généralement admise.

(IV) $2\ SiF_4 + H_2O \longrightarrow F_3Si\text{-}O\text{-}SiF_3 + 2\ HF$

(V) $SiF_4 + 2\ HF \longrightarrow SiF_6H_2$

(VI) $F_3Si\text{-}O\text{-}SiF_3 + (x+1)H_2O \rightarrow SiF_6H_2 + SiO_2 + xH_2O$

Le dioxyde de carbone est fixé par une solution concentrée d'hydroxyde de potassium d'un titre au moins égal à 40p.100.(4)

L'oxyde de carbone n'a pas été dosé sur la cuve à mercure car en raison de l'élimination du dioxyde de carbone, son évaluation par spectrométrie de masse ne présente plus de difficultés. Cependant, nous avons tenu à le rechercher régulièrement selon le procédé suivant : On introduit dans le gaz débarrassé de SiF_4 et CO_2 une bande de papier filtre (5mm x 2mm) imprégnée d'une solution d'acétate de sodium à 20p.100 et séchée sur laquelle on a mis une grosse goutte de solution de chlorure de palladium (0,5g $PdCl_2$ + 0,5cm^3 HCl + H_2O q.s.p.100cm^3) et une touche de chlorure cuivreux. Ce papier noircit au contact de l'oxyde de carbone (5).

B - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

Au cours de ces recherches, la chromatographie en phase gazeuse a surtout été considérée comme un auxiliaire de la spectrométrie de masse permettant principalement de déterminer le nombre de composés formés, en tenant compte de celui des pics enregistrés. Toutefois nous avons pu préciser la nature de certains en injectant des substances étalons (CF_3Br, CF_2Cl_2, CF_2ClBr, etc...)

On a utilisé un chromatographe Prolabo. Il est équipé d'une colonne de cellite (Chromosorb P calibré entre les modules AFNOR 23-28 : 67g.) imprégnée de silicones rhodorsil (huile 47 V 300 à raison de 16g $(\frac{P}{4})$ dissous dans le mélange suivant : $CHCl_3$ / 97ml, éther : 47ml). Cette colonne de 4m de longueur et de 4mm de diamètre est remplie d'une manière aussi homogène que possible, sous vide et vibration constante, de façon à ne pas créer de canaux préférentiels. Les examens sont faits en maintenant la colonne à la température ambiante (20°C ± 2°). Le gaz vecteur qui est de l'hydrogène, a un débit constant (4l/h) en maintenant en amont de la colonne une pression constante de 1,600Kg. Le système de détection est constitué par un catharomètre.

L'enregistrement est obtenu grâce à un appareil (Sefram) pouvant fonctionner à vitesse et sensibilité variables.

Tous les gaz, préalablement débarrassés des gaz siliciés, ont été injectés à l'aide d'une seringue en verre de 10 μl.

C- SPECTROMETRIE DE MASSE

La spectrométrie de masse est fondée sur la séparation des ions selon leur masse. Les atomes et molécules sont soumis à un bombardement électronique. La formation des ions présente des variations d'intensité en fonction de l'énergie électronique utilisée. Elle ne se produit qu'à partir d'un seuil assez étroitement lié à l'énergie de liaison des électrons périphériques de l'atome ou molécule considérée et que l'on appelle le potentiel d'apparition des ions. L'intensité croît jusqu'à un maximum correspondant à une valeur moyenne de 70 ev. C'est la raison qui a fait adopter cette énergie électronique pour établir les spectres classiques utilisés comme référence.

On peut distinguer différentes sortes d'ions :

- ions monochargés et polychargés
- ions moléculaires
- ions de fragmentation
- ions de réarrangement
- ions métastables

La contribution des isotopes varie avec le nombre d'atomes existant dans une molécule.

Une molécule mono ou polychlorée ou une molécule à la fois chlorée et bromée, donneront des motifs en relation avec le nombre d'atomes halogénés réciproques existant dans la molécule (Fig.1).

L'importance relative des pics est dans ce cas prévisible selon la formule suivante : $(a+b)^n(c+d)^m$ où a,b,c,d, sont les abondances relatives des isotopes tandis que m et n distinguent le nombre de chacun des atomes de chlore et de brome présent dans la molécule. Il est évident que les molécules fluorées ou iodées ne donnent pas de motifs comparables puisque ces éléments sont "monoisotopiques"

- Caractéristiques d'un Spectromètre de Masse.

Une des caractéristiques essentielles d'un spectromètre de masse est son pouvoir séparateur ou résolution.

Cette caractéristique correspond au pouvoir de l'appareil de rendre distinct, selon un critère défini, les pics de deux masses successives M et M + 1 et aussi les " multiplets " dans les appareils les plus perfectionnés.

On appelle multiplet les pics qui apparaissent à l'endroit d'une même masse et qui ne peuvent être distingués que par une fraction d'unité. Suivant qu'il y a deux pics, trois pics..... on parle de " doublets "," triplets "

En réalité le pouvoir de résolution est défini par $\frac{M}{\Delta M}$, ΔM étant la largeur, exprimée en masse, du pic de masse M.

On peut aussi déterminer le pouvoir de résolution d'après la hauteur de la vallée entre deux pics adjacents incomplètement séparés et de hauteur sensiblement égale (Fig.2).

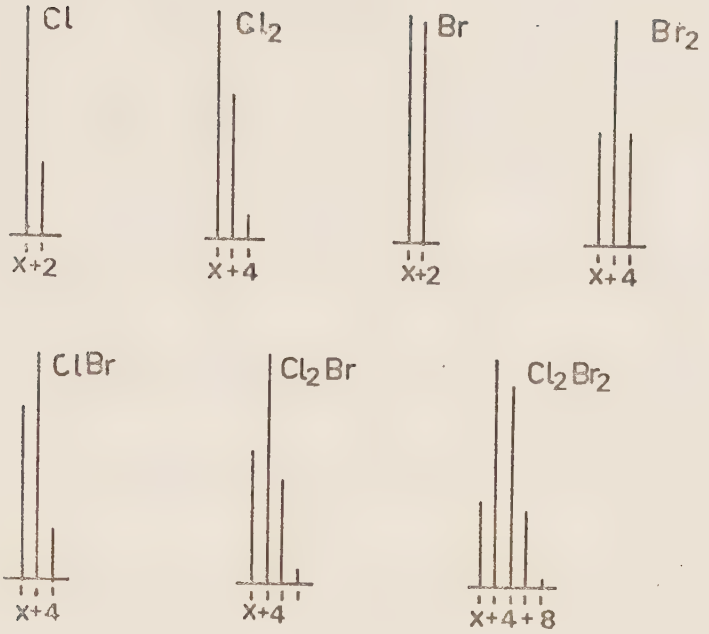


Fig.1

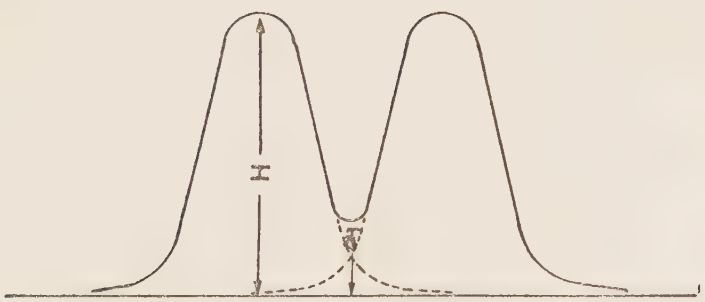


Fig.2

Le spectromètre de masse que nous avons utilisé a un pouvoir de résolution maximal de 800 à 10p.100 de vallée, c'est à dire que les masses 800 et 801 de hauteur relativement égale chevauchent sur une hauteur de 10p.100 par rapport à celle de 800.

Une autre caractéristique est sa limite de détection, on entend par là la plus petite quantité de corps décelable dans l'échantillon.

- Principes de l'Analyse par Spectrométrie de Masse.

Il existe quatre principes essentiels sur lesquels est fondée l'analyse par spectrométrie de masse.

1°- Chaque composé chimique a un spectre de masse caractéristique qui lui est propre.

2°- La fragmentation et la valeur relative des ions de fragmentation sont constantes, tant que les conditions expérimentales demeurent inchangées. Le pic le plus important est appelé pic de base, et il lui est attribué la valeur arbitraire 100.

3°- Chaque composé se comporte dans un spectromètre de masse comme s'il était seul présent.

4°- Les intensités des courants d'ions, donc les hauteurs des pics respectifs sont proportionnelles aux pressions partielles des composants respectifs dans le réservoir.

- Pratique.

Le spectromètre de masse ATLAS type CH4 que nous avons utilisé a fonctionné dans les conditions suivantes :

- température de la source 250°C
- énergie de bombardement des électrons 70 eV
- tension d'accélération des ions 3000 V

Le spectre d'un mélange étant la somme des spectres individuels, l'analyse demande donc la connaissance du spectrogramme de chacun des composants (6).

Les intensités des pics dépendent de la tension d'ionisa-

tion et de la sensibilité de l'enregistreur; les modifications de la sensibilité au cours de l'enregistrement sont notées au fur et à mesure sur le spectrogramme selon une échelle correspondant aux valeurs données par le potentiomètre : 10mV, 30mV, 100mV, 300mV, 1V, 3V et 10V.

Dans un mélange un pic peut résulter de plusieurs contributions. Par exemple, dans les tableaux suivants où sont indiqués les dix ions d'intensités les plus élevées pour CF_3Br, CF_2Cl_2 et CF_2ClBr, le pic de masse 50 (fragment) existe à la fois pour le trifluorobromométhane, le difluorodichlorométhane et le difluorochlorobromométhane.

Tableau I

- Spectre de masse du trifluorobromométhane : CF_3Br

m/e	Ion	Intensité relative
31	CF	1,5
50	CF_2	3,80
69	CF_3	100,00
70	CF_3H	1,10
79	Br	5,10
81	Br	5,00
129	CF_2Br	13,60
131	$CF_2{}^{81}Br$	12,90
148	CF_3Br	14,50
150	$CF_3{}^{81}Br$	14,10

Spectre n° 494 DW4 (in the Dow Chemical collection)

Tableau II

- Spectrogramme du Difluorodichlorométhane : CF_2Cl_2.

m/e	Ion	Intensité relative
31	CF	10,50
35	Cl	11,80
37	Cl	3,80
47	CCl	4,60
50	CF_2	15,90
66	CFCl	4,80
85	CF_2Cl	100,00
87	$CF_2{}^{37}Cl$	31,80
101	$CFCl_2$	13,50
103 iso		12,0

Spectre A.P.I. n° 1.642

Tableau III

- Spectrogramme du Difluorochlorobromométhane : CF_2ClBr.

m/e	Ion	Intensité relative
31	CF	17,80
35	Cl	8,50
50	CF_2	14,50
79	Br	14,3
81	Br	14,00
85	CF_2Cl	100,00
87	$CF_2{}^{37}Cl$	31,80
129	CF_2Br	19,70
131	$CF_2{}^{81}Br$	19,20
147	CFClBr	7,50

Spectre A.P.I. n° 695

- RELATION ENTRE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET LA SPECTROMETRIE DE MASSE en vue d'identifier les composants des mélanges gazeux.

Exemple:

Soit le mélange suivant déterminé par spectrométrie de masse : CF_2Cl_2 ; CF_2ClBr ; CF_3Br.

1°- La chromatographie en phase gazeuse fournit trois pics caractéristiques d'intensité différente: chromatographie qualitative (semi-quantitative).

La nature des pics sur le chromatogramme est identifiée en introduisant dans la même colonne et dans les mêmes conditions les différents constituants pris séparément et en mélanges de composition connue; il suffit ensuite de comparer ces chromatogrammes à celui obtenu avec le gaz à analyser. (Fig.3-4-5.)

2°- La spectrométrie de masse, comme il est dit précédemment, présente de nombreux pics - Dans le cas présent CF_2Cl_2 et CF_2ClBr ont le même pic de base 85 et d'autre part certaines masses sont communes à CF_2ClBr et CF_3Br et à CF_3Br et CF_2Cl_2 mais d'intensité relative différente ; en fonction de la loi d'addivité les pics correspondant à ces ions de même valeur m/e sont linéairement additifs.

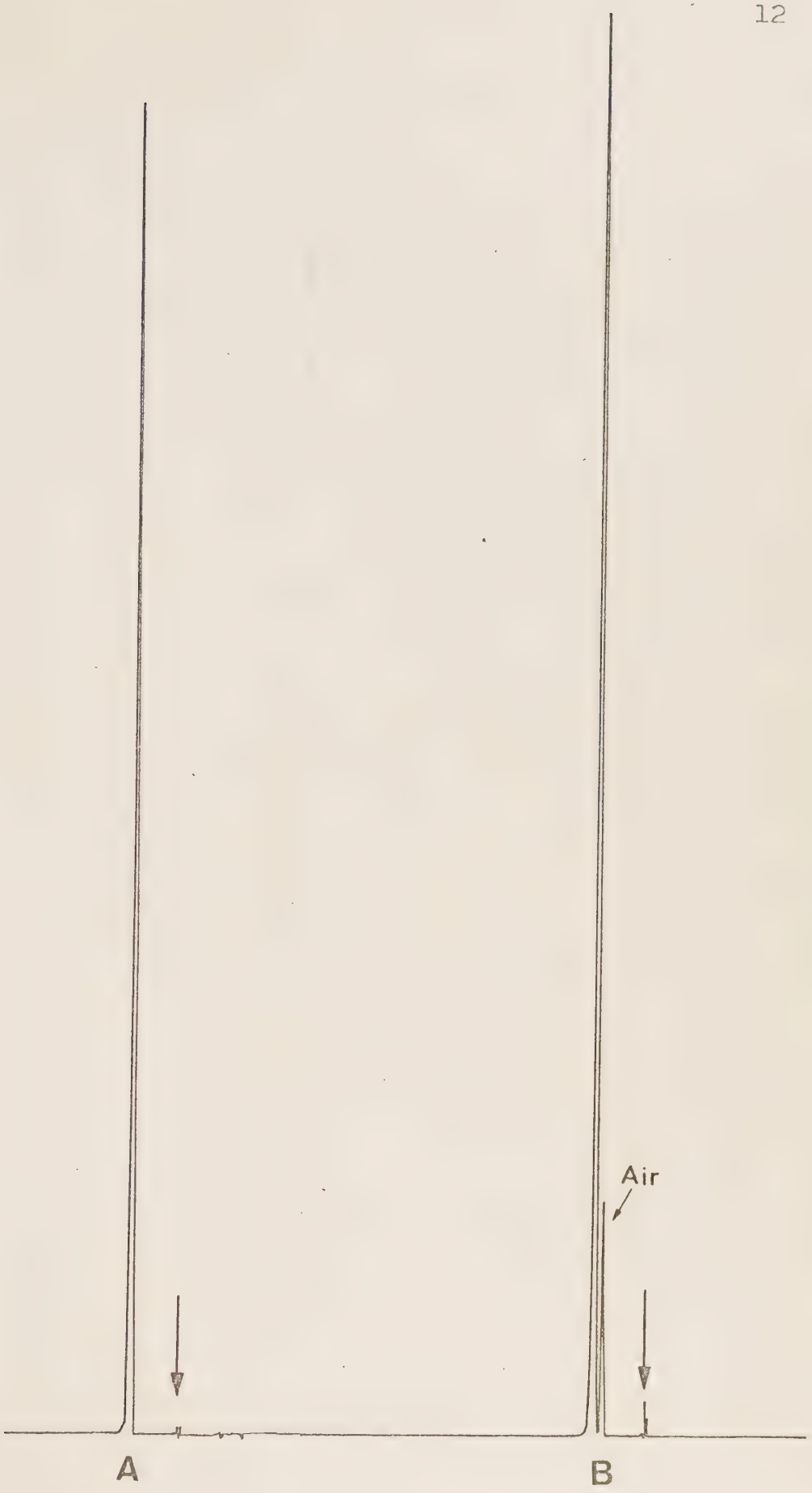


Fig. 3 - Chromatogramme A-Air
B-CO_2

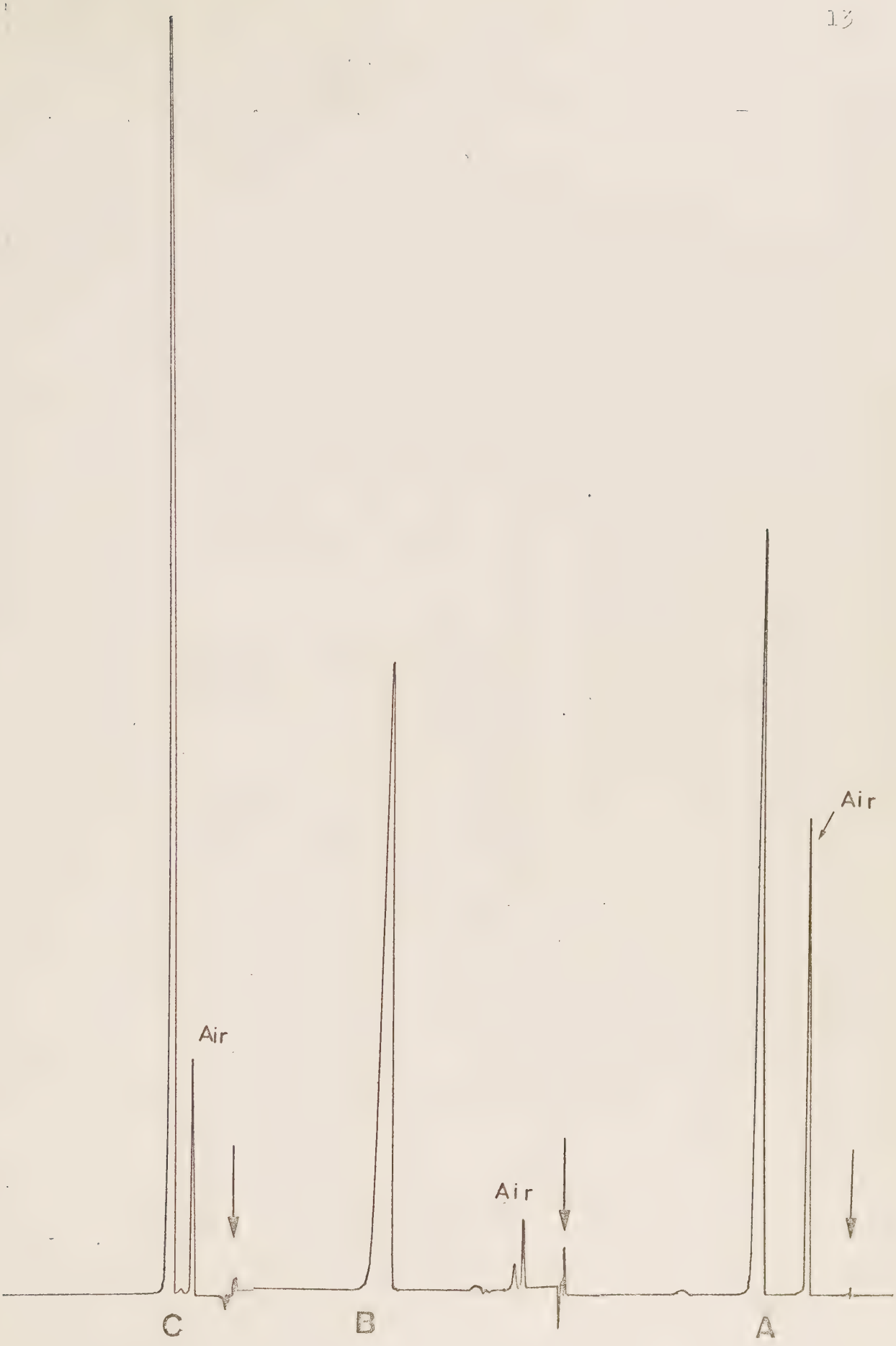


Fig. 4 - Chromatogramme des gaz étalons
A- CF_2Cl_2 B- CF_2ClBr C- CF_3Br

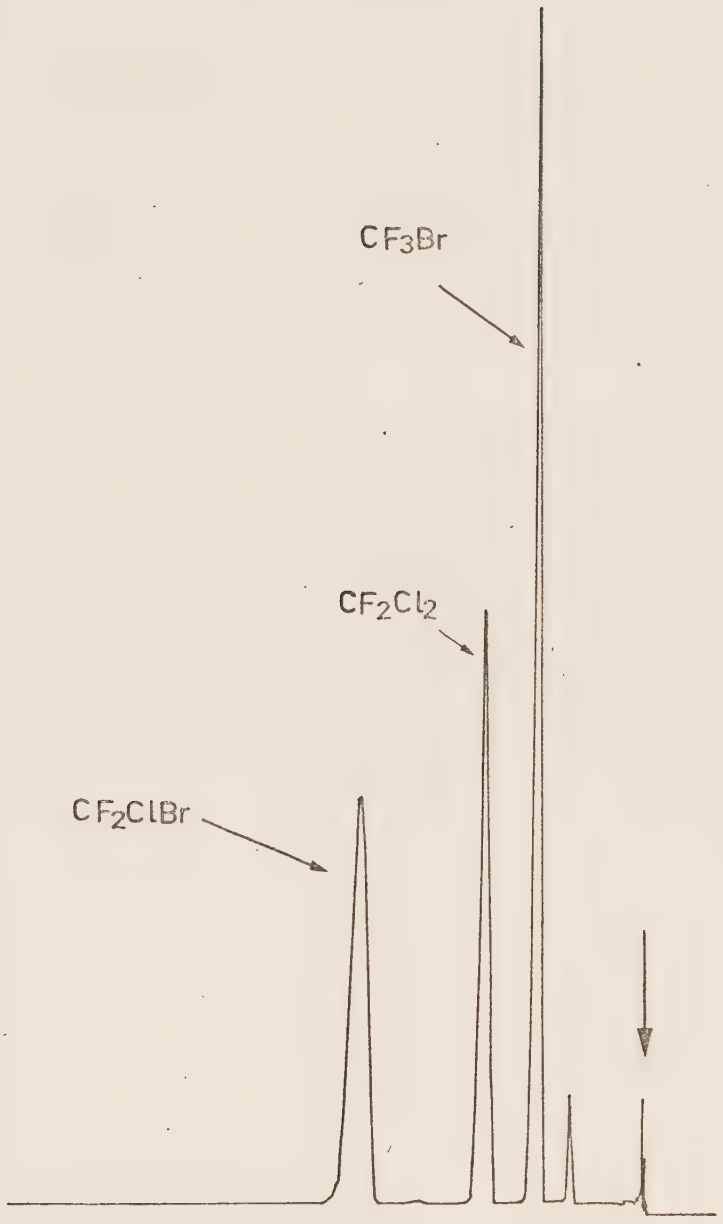


Fig. 5 - Chromatogramme du mélange étalon

ANALYSE des SOLIDES

Recherche et dosages des halogènes.

A - Recherche des halogènes

a) recherche spécifique de chlorure en présence de bromure.

A deux gouttes de la solution on ajoute deux gouttes d'une solution à 2 p.100 de 8-hydroxyquinoléine dans 1 : 4 d'acide acétique à 25 p.100, deux gouttes de solution de peroxyde d'hydrogène (2 parties H_2O_2 plus une partie d'acide acétique dilué) et deux gouttes d'acide nitrique. On chauffe 4 à 5 minutes au bain-marie, les bromures sont alors éliminés. On ajoute deux gouttes de nitrate d'argent, il se produit un précipité ou un louche en présence de chlorure.

b) détection des bromures.

Dans un verre de montre, on verse successivement deux gouttes de la solution à analyser, deux gouttes d'une solution alcoolique de fluorescéine, deux gouttes d'acide acétique et deux gouttes de solution de peroxyde d'hydrogène en milieu acétique; on évapore à sec au bain-marie et il apparait une coloration rouge en présence de bromure. On peut encore chauffer simplement le contenu du verre de montre au bain-marie et la réaction positive correspond à l'apparition d'une fluorescence en lumière U.V.

c) recherche des fluorures.

A deux gouttes d'une solution de nitrate de zirconium dans HCl 12N on ajoute deux gouttes d'une solution aqueuse d'alizarine sulfonate de sodium à 1 p.1000 et deux gouttes de la solution; la solution vire du rouge au jaune en présence de fluorure.

B - Dosage des halogènes.

Le fluor se trouvant toujours en très faible quantité, n'a pu être dosé. Dans le cas où nous sommes en présence soit d'un chlorure, soit d'un bromure seul nous utilisons la méthode Charpentier-Vohlard.
En présence des deux halogènes (7): chlore et brome nous dosons d'abord l'halogène total par la méthode de Charpentier-Vohlard et exprimons le résultat en brome puis dans un deuxième temps nous déterminons le brome seul. Pour cela le bromure est attaqué dans des conditions déterminées d'acidité par le bromate de potassium qui en libère le brome quantitativement; le chlorure n'est pas attaqué; en présence d'une assez grande quantité de chlore la solution doit être suffisamment diluée. Le brome libéré est extrait par le tétrachlorure de carbone; ce dernier, séparé par décantation est recueilli dans une solution d'iodure de potassium à 4 p.100; l'iode libéré est dosé par l'hyposulfite de sodium N/10 - D'après l'équation on voit que les 5/6 du Br proviennent du bromure de potassium;

$$KBrO_3 + 5\ KBr + 3\ H_2SO_4 = 3\ K_2SO_4 + 3\ OH_2 + 6\ Br$$

$$6\ Br + 6\ KI = 6\ KBr + 6\ I$$

Le résultat est également exprimé en brome (brome réel) 1cc = 0,00799g Br ou en divisant par 5/6 on a :

$$\frac{0,00799 \times 5}{6} = 0,00666\text{g Br}$$

Pour connaître la teneur en chlore il suffit de faire la différence entre les deux dosages : halogène total et brome seul et de multiplier le résultat par 0,443.

Un atome g de brome 79,90 correspondant à un atome g de chlore 35,45 il en résulte que 1g de brome correspond à 35,45 : 79,9 = 0,443.

CHAPITRE II

DIFLUOROCHLOROBROMOMETHANE

Le difluorochlorobromométhane CF_2ClBr ou "Fréon"12-B1(*) peut être obtenu par différents procédés : par exemple :

- par passage de $CHClF_2$ et de brome sur un catalyseur Cr_2O_3 supporté sur silicate d'aluminium à 500°C.(8)
- par bromuration à haute température de $CHClF_2$ (9)
- par chauffage de $(CF_2Cl)_2CO$ avec le brome en phase vapeur à 550-700°C., le temps de contact étant de 3-15 secondes (10)
- par passage d'un mélange gazeux de 112p. de CHF_2Cl et 420p. de brome à travers un tube d'alumine frittée (11)

La présence de fluor dans la molécule confère au"Fréon" une grande stabilité thermique et chimique.

Se plaçant dans les conditions expérimentales décrites précédemment et qui seront celles suivies tout au long de ce travail nous avons étudié le comportement de ce "Fréon" aux différentes températures 350°C, 400°C et 500°C.

Nous avons observé les faits suivants :
A 350°C le "Fréon" libère des traces de brome mais pas de gaz siliciés, ni de CO_2.
A 400°C et 500°C le dégagement de brome libre augmente avec la température ce qui correspond à la faible électronégativité de cet élément par rapport au fluor et chlore;

(*) "Forane" 12-B1. N.D. Ugine
"Flugex" N.D. Péchiney Saint-Gobain.

il est accompagné de tétrafluorosilane SiF_4 dont la teneur croît également avec la température; ce dernier doit vraisemblablement sa formation à l'attaque des composants du verre par le fluor, ainsi que de CO_2.

	350°C	400°C	500°C
Gaz siliciés %	0	0,51	1,52
CO_2 %	0	1,03	1,28

L'examen au spectromètre de masse et la chromatographie en phase gazeuse nous révèlent des traces de CF_2Br_2, $C_3F_6Br_2$ ou C_3F_6ClBr seulement à 500°C, de CF_3Br, $C_2F_4Br_2$, trace infime à 400°C, de $C_2F_4Cl_2$, CF_2Cl_2 et $COCl_2$ à 400°C (Fig.6-7-8-9-10-11-12).

En conclusion on peut estimer que la décomposition de ce dérivé est de l'ordre de 1% en 2h à 400°C et même à 500°C et les spectres de masse ainsi obtenus ont été utilisés comme référence pour nos recherches ultérieures.

Il nous faudra tenir compte de l'intensité des pics au cours des essais.

Au moment de l'ouverture des ampoules sur la cuve à mercure nous constatons une surpression et une attaque immédiate du mercure par le brome libre.

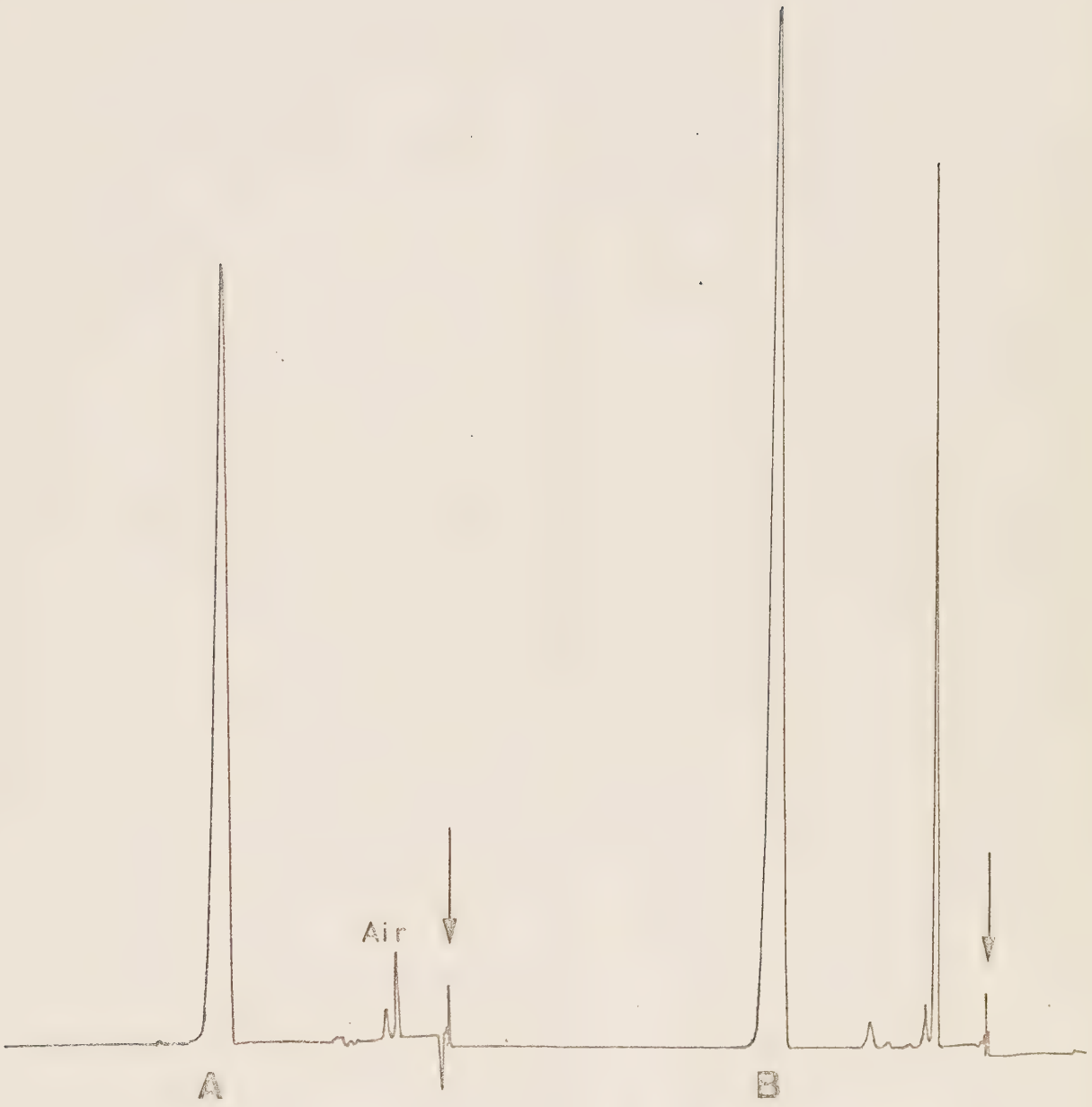


Fig. 6 :

A- Chromatogramme de CF_2ClBr naturel

B- Chromatogramme de CF_2ClBr chauffé à 350°C pendant 2 heures.

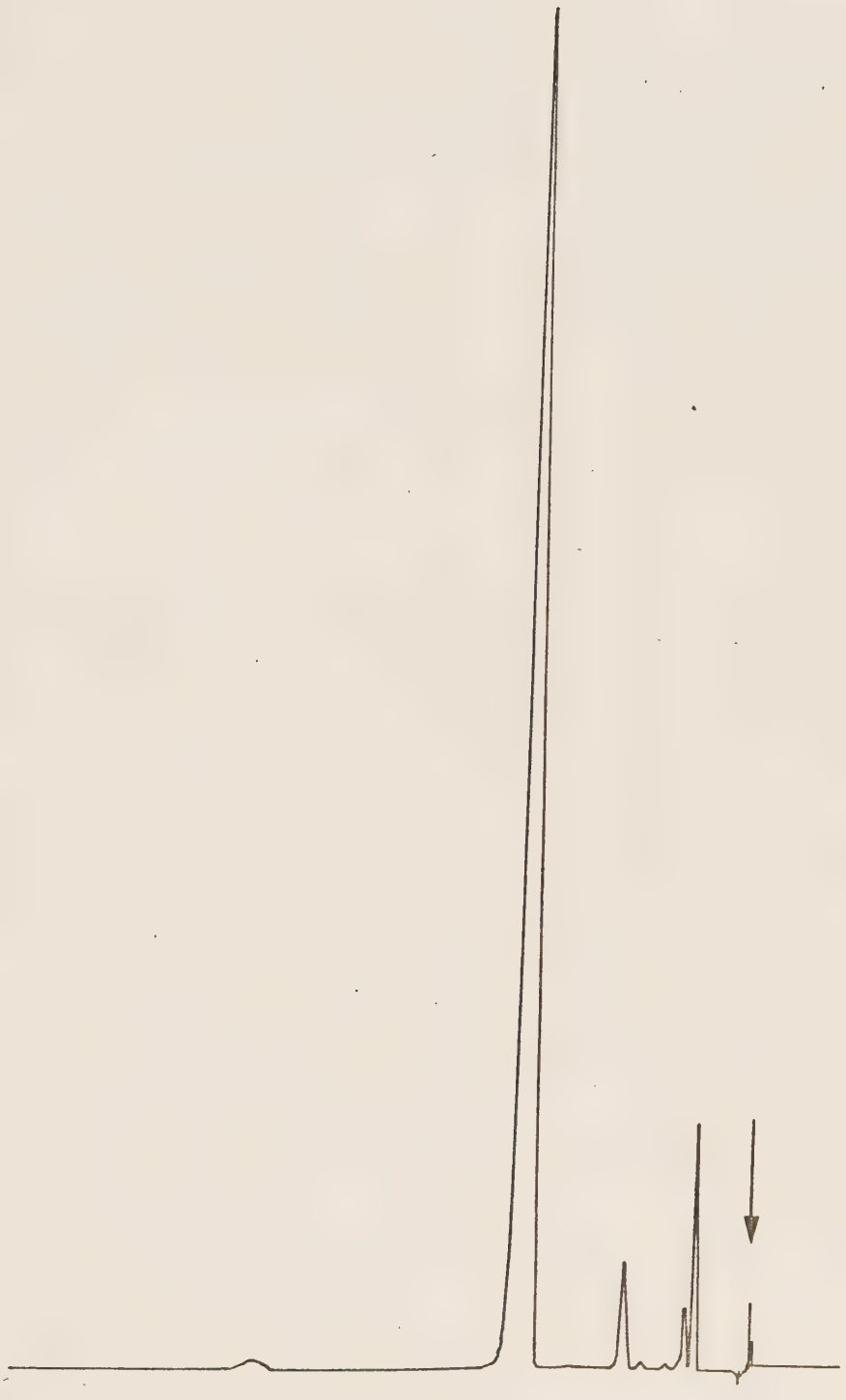


Fig. 7 - Chromatogramme de CF_2ClBr chauffé à 400°C pendant 2 heures.

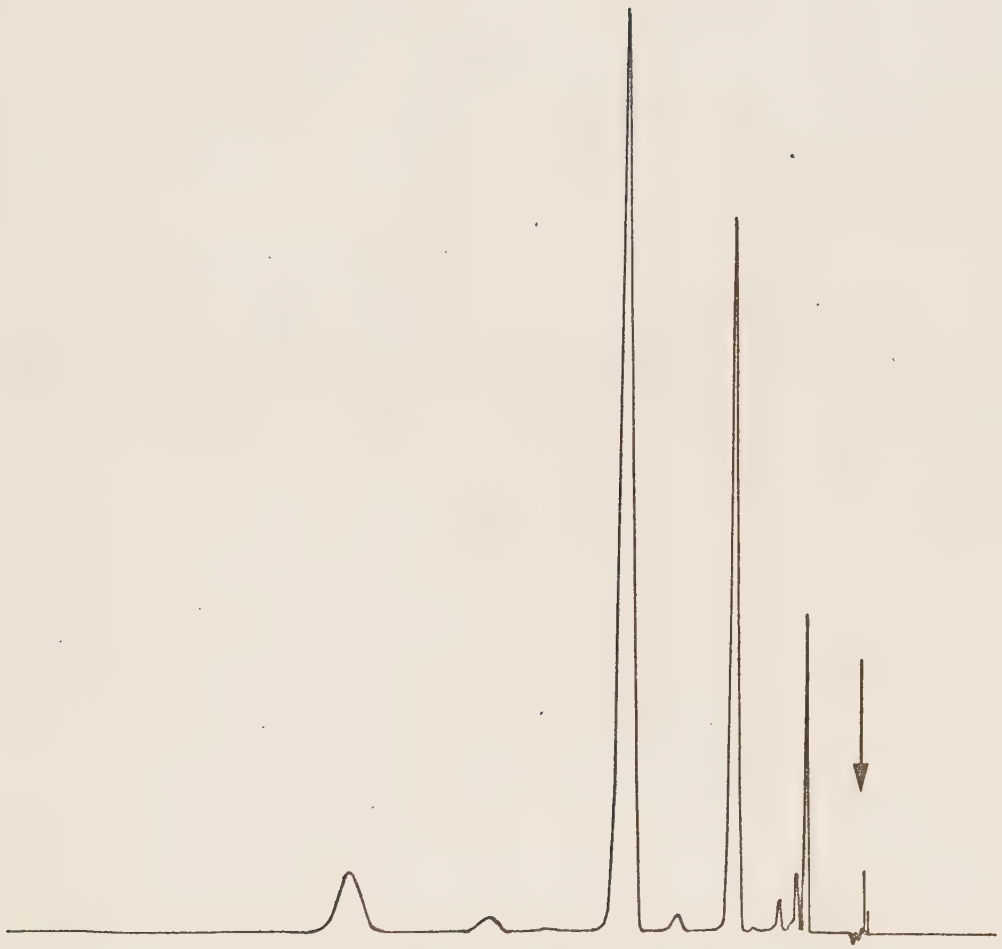


Fig. 8 - Chromatogramme de CF_2ClBr chauffé à 500°C pendant 2 heures

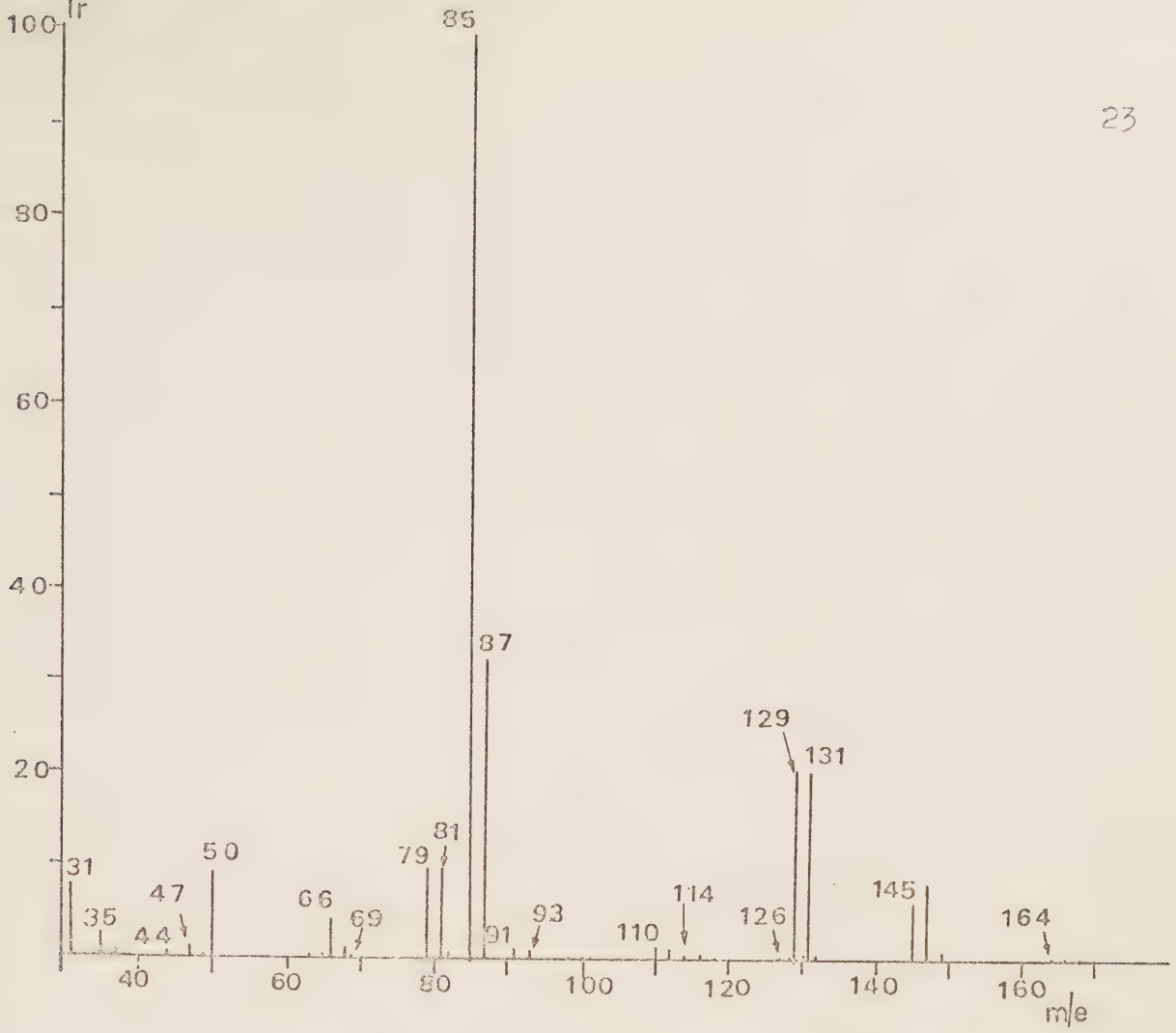


Fig. 9 - Spectre de masse de CF_2ClBr naturel

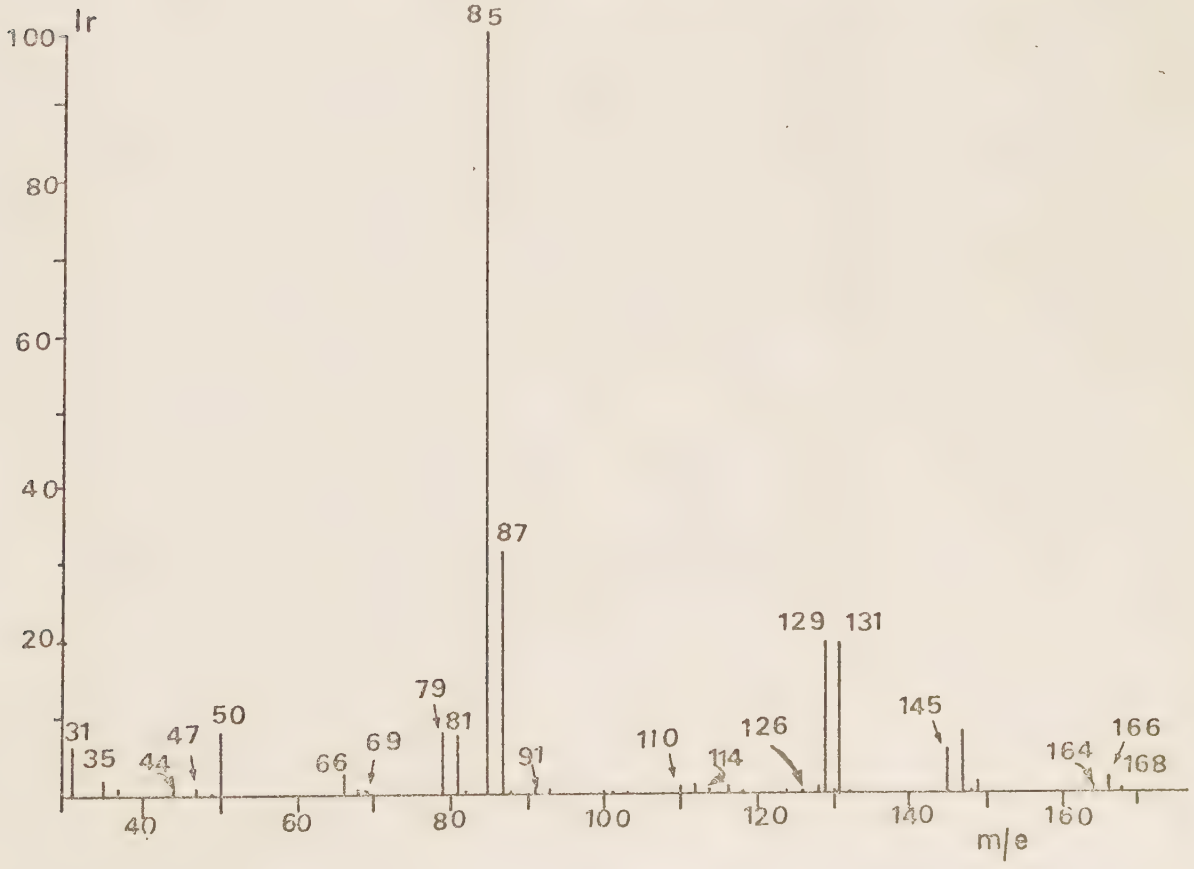


Fig. 10 - Spectre de masse de CF_2ClBr chauffé à 200°C pendant 2 heures

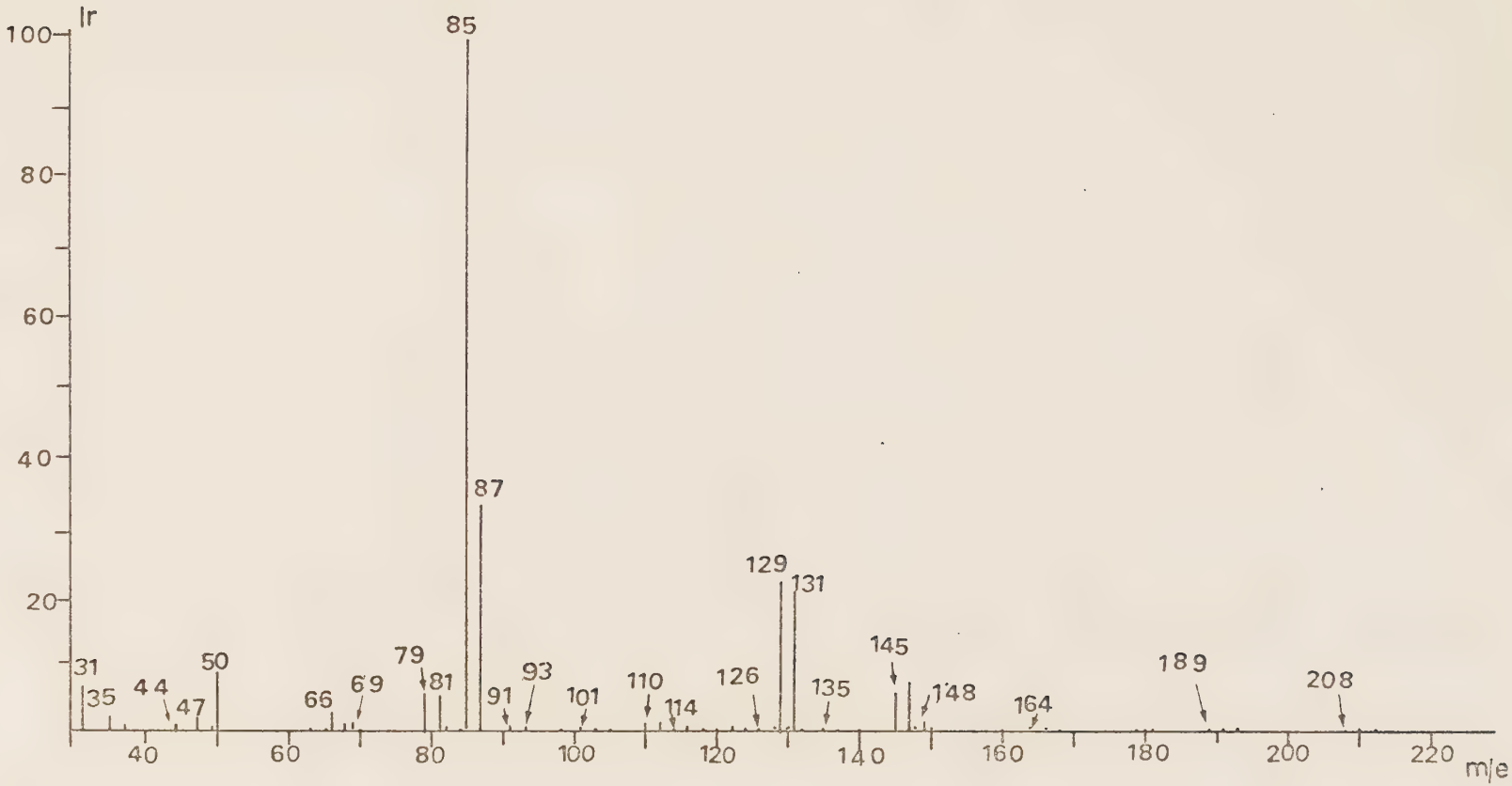


Fig. 11 - Spectre de masse de CF_2ClBr chauffé à 400°C pendant 2 heures

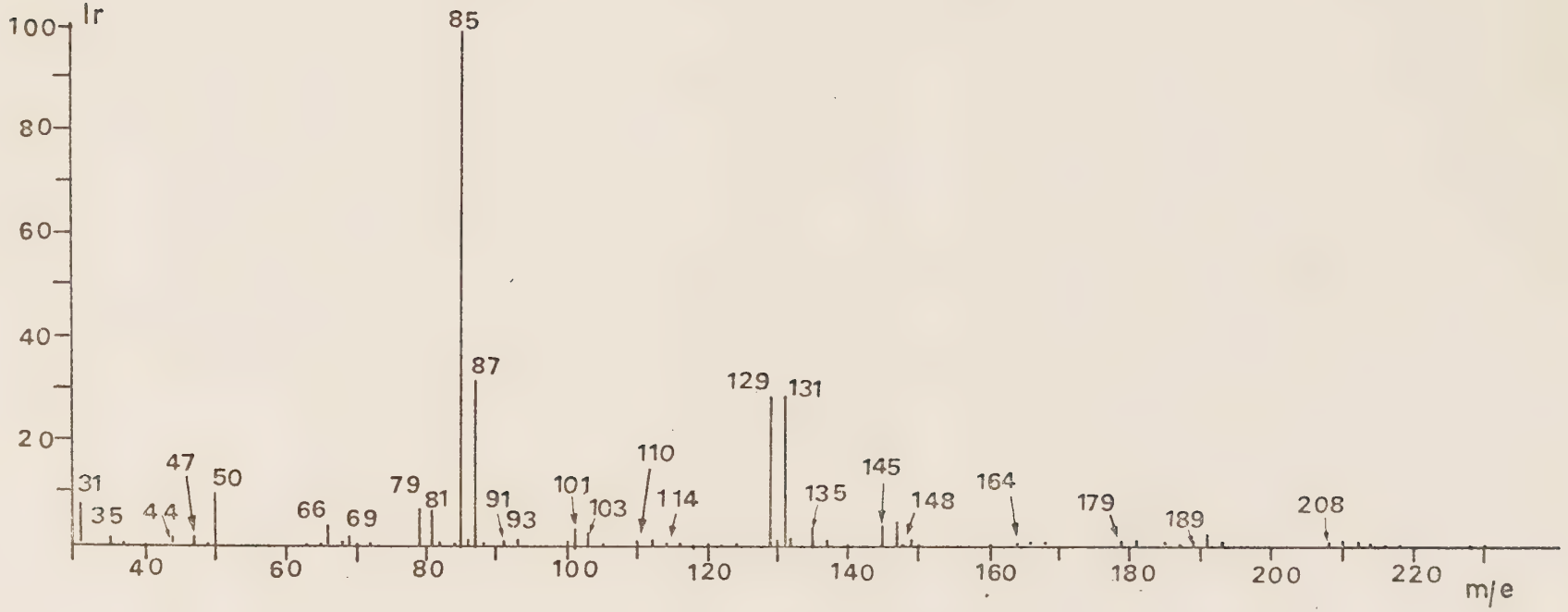


Fig. 12 - Spectre de masse de CF_2ClBr après chauffage à 500°C pendant 2 heures

CHAPITRE III

EXPOSE des RESULTATS

Les oxydes étudiés au cours de ce travail peuvent être groupés ainsi :

- Eléments du groupe VI A : Cr - Mo - W
- Eléments du groupe VII A : Mn
- Eléments du groupe VIII : Fe - Co - Ni
- Eléments du groupe I B : Cu
- Eléments du groupe II B : Zn - Cd - Hg

VI A	VII A	VIII			I B	II B
Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Mo						Cd
W						Hg

ELEMENTS du GROUPE VI A.

Chrome - Molybdène - Tungstène

Le chrome, le molybdène et le tungstène forment un groupe de trois éléments entre lesquels il existe une grande analogie, tout particulièrement entre les deux derniers. Il faut noter que le caractère électropositif diminue quand le nombre atomique croît et que la possibilité de fournir des combinaisons de type ionique s'atténue dans le même sens.

OXYDE de CHROME Cr_2O_3.

L'oxyde de chrome utilisé au cours de nos travaux est le sesquioxyde de chrome ou oxyde chromique: Cr_2O_3 et non l'anhydride chromique: CrO_3 dont l'instabilité à 500°C aurait entraîné une libération d'oxygène suffisamment importante pour provoquer des transformations notables de la phase gazeuse.

A - PHASE SOLIDE.

$$3CF_2ClBr + 2Cr_2O_3 \longrightarrow CrBr_3 + CrCl_3 + 2CrF_3 + 3CO_2$$

A 350°C la réaction est juste perceptible par la présence de réflets violets qui nous permettent de caractériser le trichlorure de chrome, et de quelques milligrammes de tribromure fixés sur l'oxyde de chrome mis en oeuvre restant et extraits de ce dernier par dissolution dans l'éthanol; nous décelons également des traces de trifluorure sous la forme de petits cristaux verts.

A 400°C on observe des vapeurs de brome dans l'ampoule et celle-ci est légèrement attaquée. Le trichlorure et le trifluorure de chrome sont toujours à l'état de traces, quant au tribromure il est en proportion nettement plus importante mais ici encore trop faible pour que nous puissions doser les deux éléments, aussi nous avons déterminé le brome et, en fonction du brome trouvé, calculé le chrome correspondant. La masse obtenue correspond sensiblement à

la quantité de corps dissous dans l'alcool:

dissous : 0,0570 g

trouvé : 0,0572 g

A 500°C la réaction est beaucoup plus nette; l'ampoule est entièrement attaquée; à l'extrémité de celle-ci se trouve un liquide rouge, lequel, après ouverture de l'ampoule, disparait pour faire place à quelques cristaux rouges aciculaires solubles dans l'éther et renfermant seulement du chlore: tout nous permet donc de penser que nous sommes en présence de chlorure de chromyle CrO_2Cl_2. A côté du chlorure de chromyle existent des traces de trichlorure et trifluorure de chrome et du tribromure de chrome en quantité quoique plus importante qu'à 400°C, trop faible pour le dosage des deux éléments; comme dans le cas précédent nous nous sommes limités au dosage du brome.

trouvé : 0,0695 g $CrBr_3$

pesé : 0,0684 g

Enfin nous décelons des traces de fluorure de chromyle, ce dernier réduit la silice en tétrafluorure de silicium.

La prépondérance de $CrBr_3$ et $CrCl_3$ constitue l'équilibre avec la présence des dérivés trifluorés gazeux du méthan

Nous constatons que parmi les trois éléments de ce groupe, celui-ci nous fournit uniquement des composés de chrome trivalent, cette trivalence correspond pour cet élément à l'état ionique le plus stable.

B - PHASE GAZEUSE.

En tenant compte des essais faits à 350°C - 400°C et 500°C on constate la présence de gaz siliciés, de dioxyde de carbone et d'oxyde de carbone. La teneur en gaz siliciés

et en dioxyde de carbone croît avec la température.

	350°C	400°C	500°C
Gaz siliciés %	38,83	39,50	41,87
CO_2 %	27,18	27,16	29,41
CO			+

les autres composés gazeux formés sont riches en fluor et sont représentés par CF_3Br, CF_3Cl et CF_2Cl_2.

ANHYDRIDE MOLYBDIQUE - MoO_3

Les essais ont été entrepris avec le trioxyde de molybdène en raison de sa stabilité à 500°C.

A - PHASE SOLIDE

A 350°C la réaction est pratiquement nulle. Dès 400°C et surtout à 500°C on obtient essentiellement des cristaux jaune mordoré, solubles dans l'eau en donnant une solution bleue, ainsi que dans l'acide nitrique dilué et répondant à la formule $MoOCl_2Br_2$.

	calculé	trouvé
Mo %	27,99	29,98 - 29,74 - 29,68
Cl %	20,69	
Br %	46,66	

Ce composé est instable à l'air, même dans les conditions habituelles de déshydratation, sous vide, en présence de P_2O_5 et chaux sodée (Fig.13). Sa décomposition conduit lentement à la formation de: $2MoO_3$, MoO_2Br_2, produit bleu

	calculé	trouvé
Mo %	50,00	50,39 - 50,06
Br %	27,76	27,11

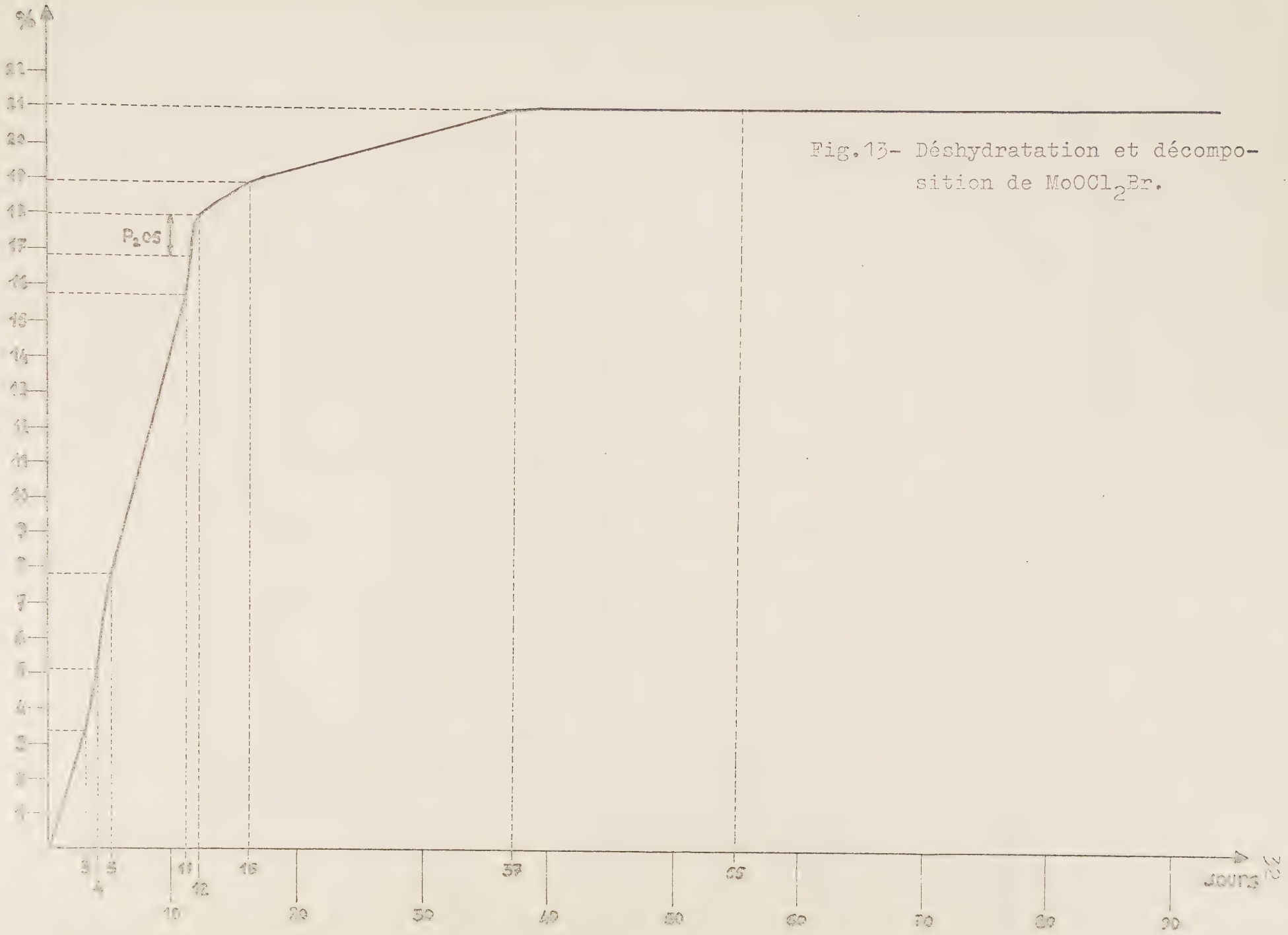


Fig.13- Déshydratation et décomposition de $MoOCl_2Br$.

B - PHASE GAZEUSE

Ici encore nous observons la présence de gaz siliciés, excepté à 350°C, et de dioxyde de carbone dont les teneurs augmentent avec la température.

	350°C	400°C	500°C
Gaz siliciés %	-	13,36	31,25
CO_2 %	2,37	24,61	66,87

quant aux autres constituants les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.

Tableau IV

	350°C	400°C	500°C
CF_2ClBr	+	+	tr.
CF_2Br_2	+	-	
CF_2Cl_2	+		
C_2F_4BrCl	+	+	

ANHYDRIDE TUNGSTIQUE WO_3

Simultanément avec le trioxyde de molybdène les essais ont été faits avec le trioxyde de tungstène WO_3 également choisi en raison de sa stabilité à 500°C:

$$2\ CF_2ClBr + 3\ WO_3 = WO_2Cl_2 + WO_2Br_2 + WOF_4 + 2\ CO_2$$

$$2\ CF_2ClBr + 2\ WO_3 = \tfrac{1}{2}\ WOCl_4 + \tfrac{1}{2}\ WOBr_4 + WOF_4 + 2\ CO_2$$

selon les températures adoptées nous obtenons des halogénures ou oxyhalogénures:

A 350°C des vapeurs brun rougeâtre accompagnées seulement d'un produit jaune cristallisé en tables qui est l'oxychlorure de tungstène WO_2Cl_2 soluble dans l'amoniaque, semblable à l'oxychlorure obtenu par P. CAMBOULIVES (12) ceci si nous sortons le tube du four, dès les 2 heures de chauffage terminées :

	calculé	trouvé
W %	64,11	62,3 - 64,63 - 62,[illegible]
Cl %	24,72	22 - 21,53

Dans le cas où, en maintenant l'extrémité de l'ampoule en dehors du four, nous sublimons pendant une demi-heure à la température où s'est effectuée la réaction, ces mêmes cristaux jaunes subsistent mais ils sont précédés par quelques cristaux très foncés correspondant à WBr_2

	calc. pour [illegible]	trouvé
[illegible] %	53,[illegible]	50,[illegible] - 53,[illegible]
Br %	46,[illegible]	[illegible] - 45,71

A 400°C l'ampoule est attaquée et c'est l'oxychlorure $WOCl_4$ qui cristallise sous forme de tables rougeâtres nettement visibles au microscope (pour $WOCl_4$: W p.100 calc = 53,81; trouvé = 53,89). et qui est accompagné en faible quantité de cristaux jaunes de WClBr se développant au cours du refroidissement (pour WClBr : W p.100 calc = 61,45; trouvé = 60,40).

Finalement à 500°C l'ampoule est également attaquée mais on ne constate plus que la formation d'un seul composé cristallisé sous forme de tables hexagonales, jaune-mordoré, de grandes dimensions; jusqu'à 4 mm de largeur. Les analyses nous conduisent à la composition ci-dessous correspondant à WO_2ClBr

	calculé	trouvé
W %	55,5	55,4 - 55,04
Cl %	10,70	10,40
Br %	24,13	22,53

Cet oxyhalogénure mixte est un composé nouveau dont le diagramme de rayons X est le suivant (chambre de 240mm de circonférence, rayonnement CuKα)(Tableau V)

Tableau V

Intensité	2l	d
F	32,0	3,7047
m	43,8	2,7232
m	49,6	2,4149
mf	52,0	2,3074
f	62,4	1.9394
f	67,1	1,8117
f	71,5	1,7077
ff	81,5	1,5149
ff	83,1	1,4886

C'est un corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque et instable à la température ordinaire. Maintenu sous vide, en présence de chaux vive puis d'anhydride phosphorique il devient vert olive; tout en conservant sa forme cristalline il se transforme en WO_3 associé à l'oxybromure WO_2Br_2 selon un rapport sensiblement égal à 2 $WO_3.WO_2Br_2$ (Fig.14).

	calculé	trouvé
W %	65,71	65,87
Br %	19,04	16,18

- PHASE GAZEUSE.

En tenant toujours compte des expériences faites à 350°C - 400°C et 500°C on constate que la décomposition de CF_2ClBr a lieu avec formation de dioxyde de carbone dont la teneur est croissante avec la température comme dans le cas des oxydes de chrome et de molybdène

	350°C	400°C	500°C
Gaz siliciés %	33,07	34,59	38,97
CO_2 %	29,20	34,59	46,75

La réaction est sensiblement totale à 500°C puisque la phase gazeuse ne renferme plus que des traces de CF_2Cl_2; Ce dernier composé prend naissance dès 350°C dans tous les cas et il est accompagné à 400°C de CF_2Br_2 et C_2F_4BrCl. (Fig. 15 - 16 - 17).

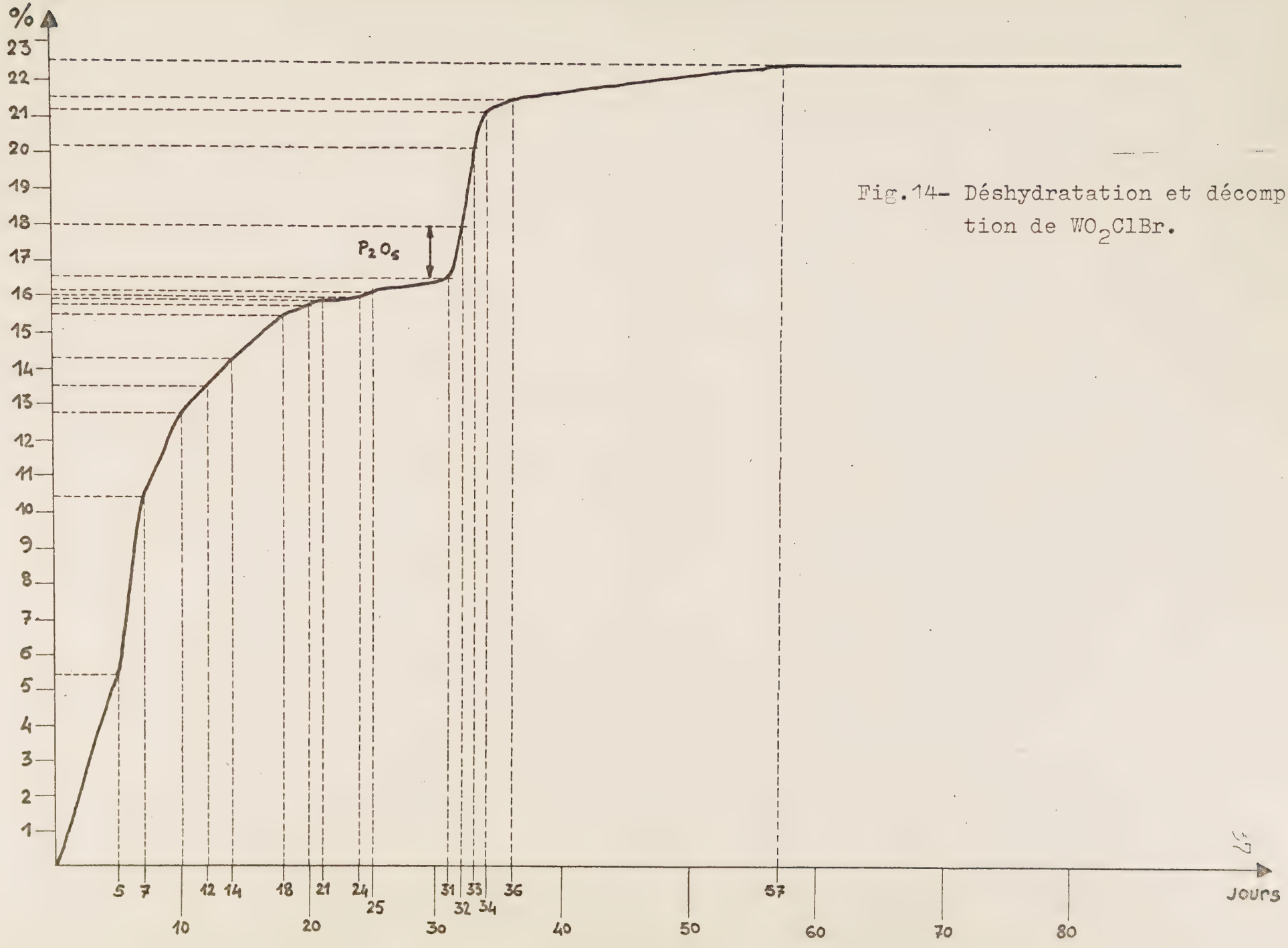


Fig.14- Déshydratation et décomposition de WO_2ClBr.

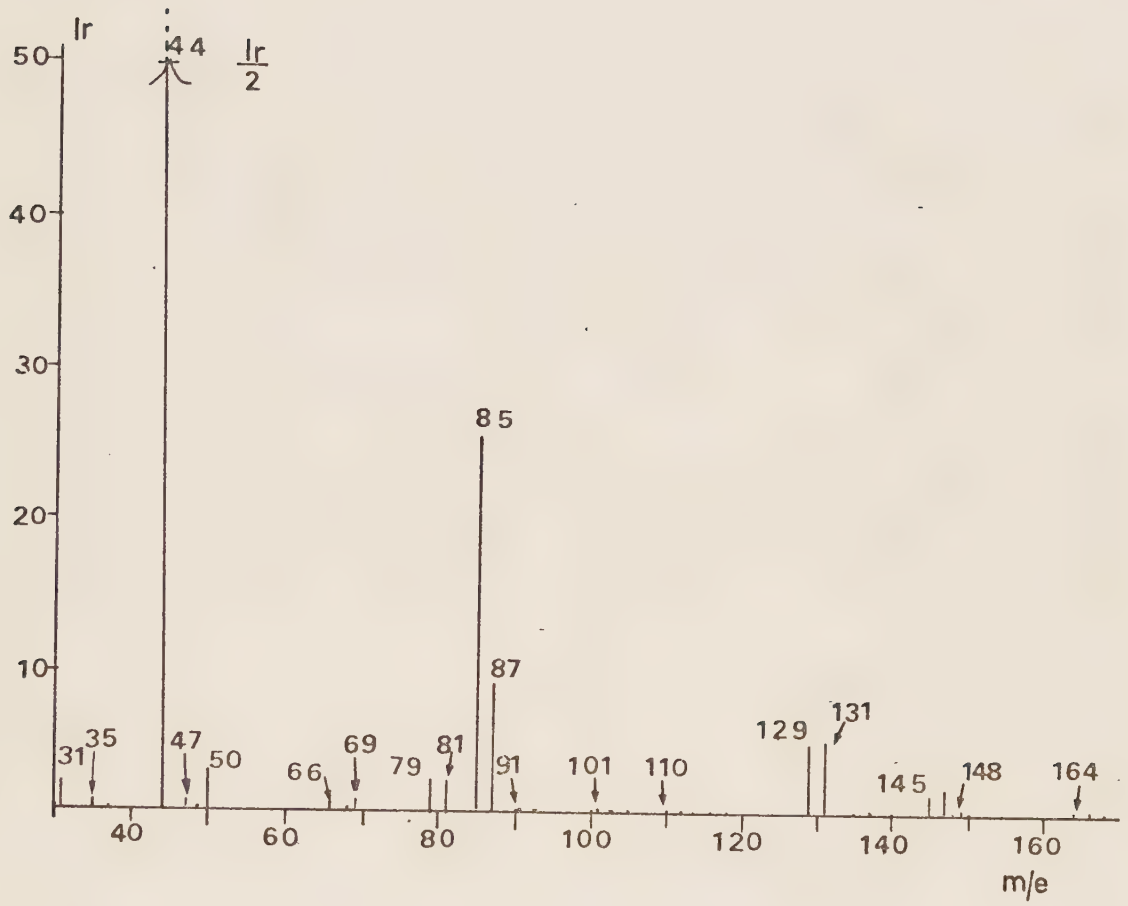


Fig. 15 - Spectre de masse de CF_2ClBr-WO_3 chauffé à 350°C pendant 2 heures

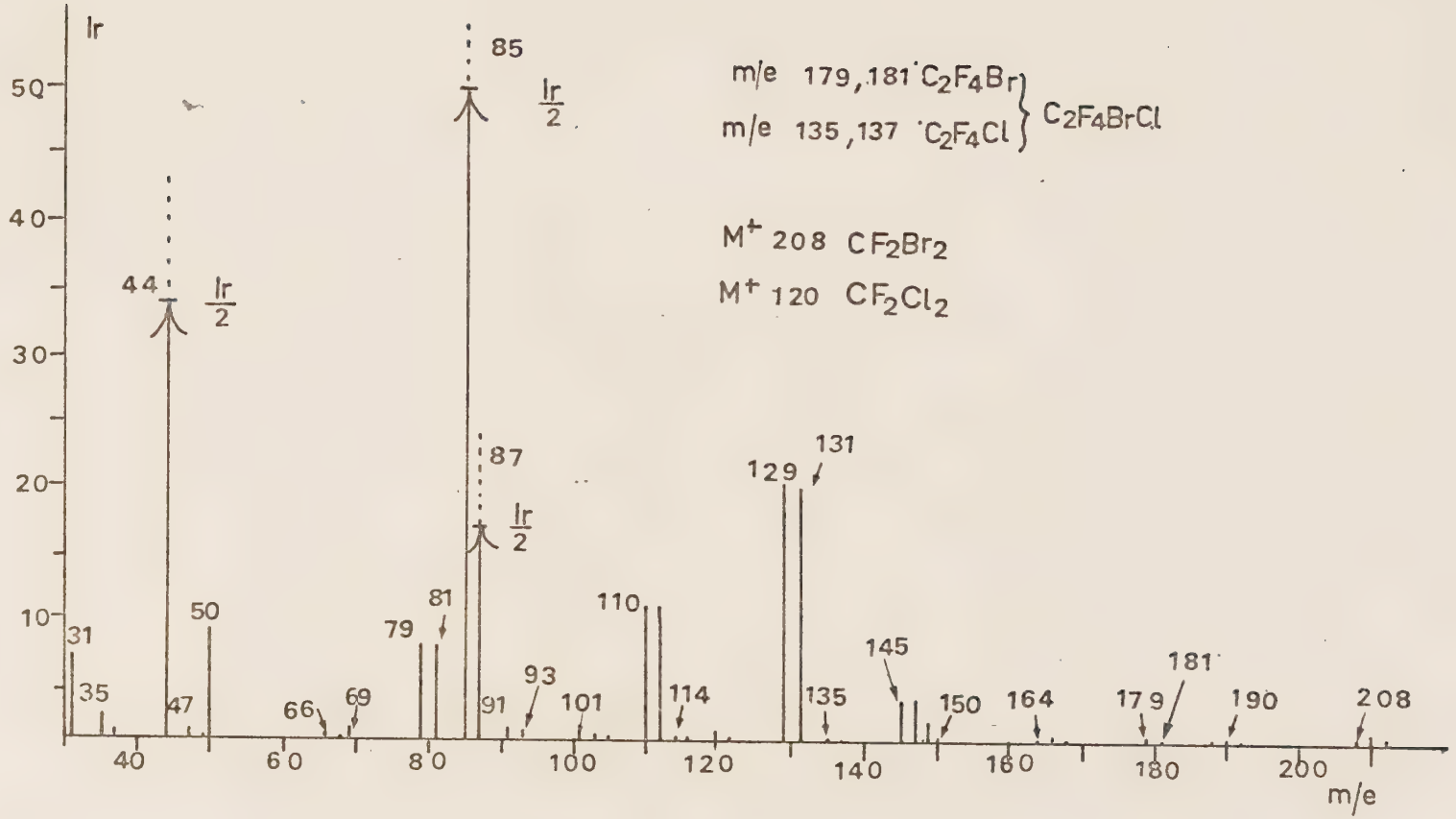


Fig. 16- Spectre de masse de CF_2ClBr-WO_3 chauffé à 400°C pendant 2 heures

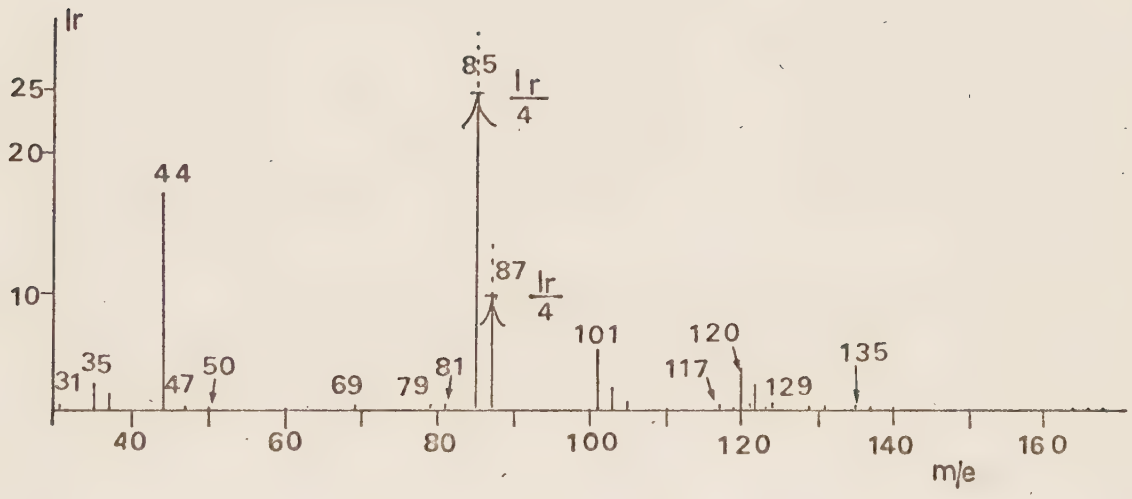


Fig. 17 - Spectre de masse de $CF_2ClBr-WO_3$ chauffé à 500°C pendant 2 heures.

L'existence de ces corps est explicable, selon les schémas suivants, si l'on suppose la formation intermédiaire de radicaux libres tels qu'ils ont déjà été signalés par L.A. BIGELOW (13).

$$CF_2ClBr \longrightarrow {}^{\cdot}CF_2Cl + Br$$

$$CF_2ClBr \longrightarrow {}^{\cdot}CF_2Br + Cl$$

$${}^{\cdot}CF_2Cl + Cl \longrightarrow CF_2Cl_2$$

$${}^{\cdot}CF_2Br + Br \longrightarrow CF_2Br_2$$

$${}^{\cdot}CF_2Cl + {}^{\cdot}CF_2Br \longrightarrow C_2F_4BrCl$$

C_2F_4BrCl étant vraisemblablement l'isomère 1-1-2-2-tétrafluoro,1-bromo,1-chloroéthane.

- CONCLUSION.

Parmi les trois éléments de ce groupe la réactivité de CF_2ClBr est particulièrement marquée à l'égard de WO_3.

ELEMENT du GROUPE VII A.

Manganèse

Le manganèse, élément du groupe VII A fait partie des dix éléments de la longue période - Contrairement aux halogènes dont le voisinage avec les gaz nobles impose l'univalence comme état prédominant, les métaux de ce groupe VII A peuvent avoir divers états de valence, le degré d'oxydation maximum du manganèse correspondant à la perte de 7 électrons.

Nous étudierons successivement :

- le sesquioxyde : Mn_2O_3 ou $MnO_2.MnO$
- l'oxyde salin : Mn_3O_4 ou $MnO_2.MnO$
- le bioxyde : MnO_2

OXYDE de MANGANESE Mn_2O_3.

Précisons que l'oxyde de manganèse Mn_2O_3 ou MnO_2MnO appelé sesquioxyde a été préparé par chauffage à l'air et à 500°C du carbonate manganeux.

La réaction terminée nous avons des ampoules contenant des vapeurs ayant une teinte brune très légère à 350°C des vapeurs brun rougeâtre à 400°C et finalement des vapeur rouges à 500°C. Quelle que soit la température considérée la formation d'halogénures métalliques est très faible, nous séparons ceux-ci de la poudre par lavage à l'eau après quoi nous caractérisons dans la solution aqueuse le chlorure et le bromure à l'état de traces pour 350°C et 400°C où seul le dosage de l'halogène total peut être réalisé.

t	halogène total calculé en Br
350°C	0,0278
400°C	0,0183

à 500°C nous pouvons déterminer séparément le chlore et le brome :

Cl g	$MnCl_2$ g.cor.	Br g	$MnBr_2$ g.cor.
0,0436	0,0774	0,0099	0,0133

Dans les trois cas il se forme un peu de fluorure de manganèse, de plus, à 400°C et 500°C le verre est attaqué.

A - PHASE GAZEUSE.

Au cours de l'ouverture des 3 tubes sur la cuve à mercure pour l'analyse des gaz, nous sommes en présence d'une surpression et le mercure est attaqué.

L'analyse nous a donné les résultats suivants (Tableau VI)

Tableau VI

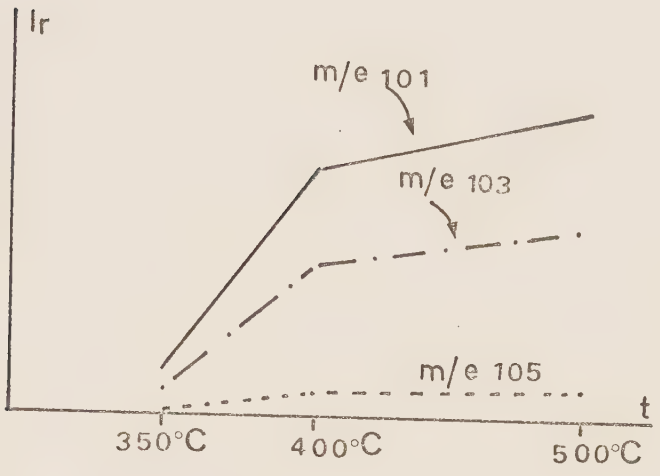
	350°C	400°C	500°C
CF_2ClBr	+	+	-
CF_2Br_2	-	+	-
CF_2Cl_2	+	+	+
CF_3Br	-	+	+
CF_3Cl	-	-	+
$COCl_2$	-	+	-
CO_2%	10,68	13,91	60,03
Gaz siliciés %	0,68	1,30	0,46

Nous trouvons à 400°C des traces de chlorure de carbonyle ou phosgène $COCl_2$ identifiable par la présence des pics m/e 98 (ion moléculaire) et m/e 70, m/e 72 correspondant aux ions $(CO^{35}Cl)^+$ et $(CO^{37}Cl)^+$.

- CONCLUSION.

Si nous regardons les résultats obtenus soit en phase solide, soit en phase gazeuse, nous constatons le peu d'affinité du " Fréon " pour cet oxyde. Seul le difluorodichlorométhane se retrouve aux trois températures dans un

rapport augmentant avec celle-ci comme nous le montre l'intensité relative des masses m/e 101-103-105,



OXYDE de MANGANESE Mn_3O_4.

$$2\ CF_2ClBr + Mn_3O_4 \longrightarrow MnCl_2 + MnBr_2 + MnF_2 + 2\ CO_2$$

L'oxyde de manganèse ou oxyde salin Mn_3O_4 ou encore $2\ MnO, MnO_2$ est préparé à partir du carbonate de manganèse chauffé à 950°C.

Avec CF_2ClBr, une fois l'expérience terminée, la poudre présente le même aspect qu'au départ, des vapeurs brunes remplissent l'ampoule à 400°C et des vapeurs rougeâtres à 500°C, le verre est attaqué. Les halogénures qui prennent naissance sont dans des proportions très faibles tout particulièrement à 350°C et 400°C où comme pour les autres oxydes nous avons seulement déterminé l'halogène total, le fluorure est absent pour ces deux températures.

t°	halogène total calculé en Br
350°C	0,0099
400°C	0,0063

A 500°C les trois halogènes sont présents, les dosages de chlorure et bromure étant réalisés nous avons calculé en fonction des résultats trouvés le chlorure et bromure de manganèse correspondants.

Br g	$MnBr_2$ corr. g	Cl g	$MnCl_2$ corr. g
0,0743	0,0996	0,0531	0,0943

La masse totale correspond sensiblement à la quantité de corps dissous.

masse dissoute	masse trouvée
0,1 G	0,1 G

Cependant le fluorure n'existe qu'à l'état de traces.

- PHASE GAZEUSE.

Tableau VII

	350°C	400°C	500°C
CF_2ClBr	+	+	+
CF_2Cl_2	tr	+	+
$C_2F_4Cl_2$	-	-	+
CF_2Br_2	+	+	+
CF_3Br	+	+	+
$COCl_2$	-	+	-
CO_2 %	23,03	17,27	45,08
Gaz siliciés %	16,20	0	0

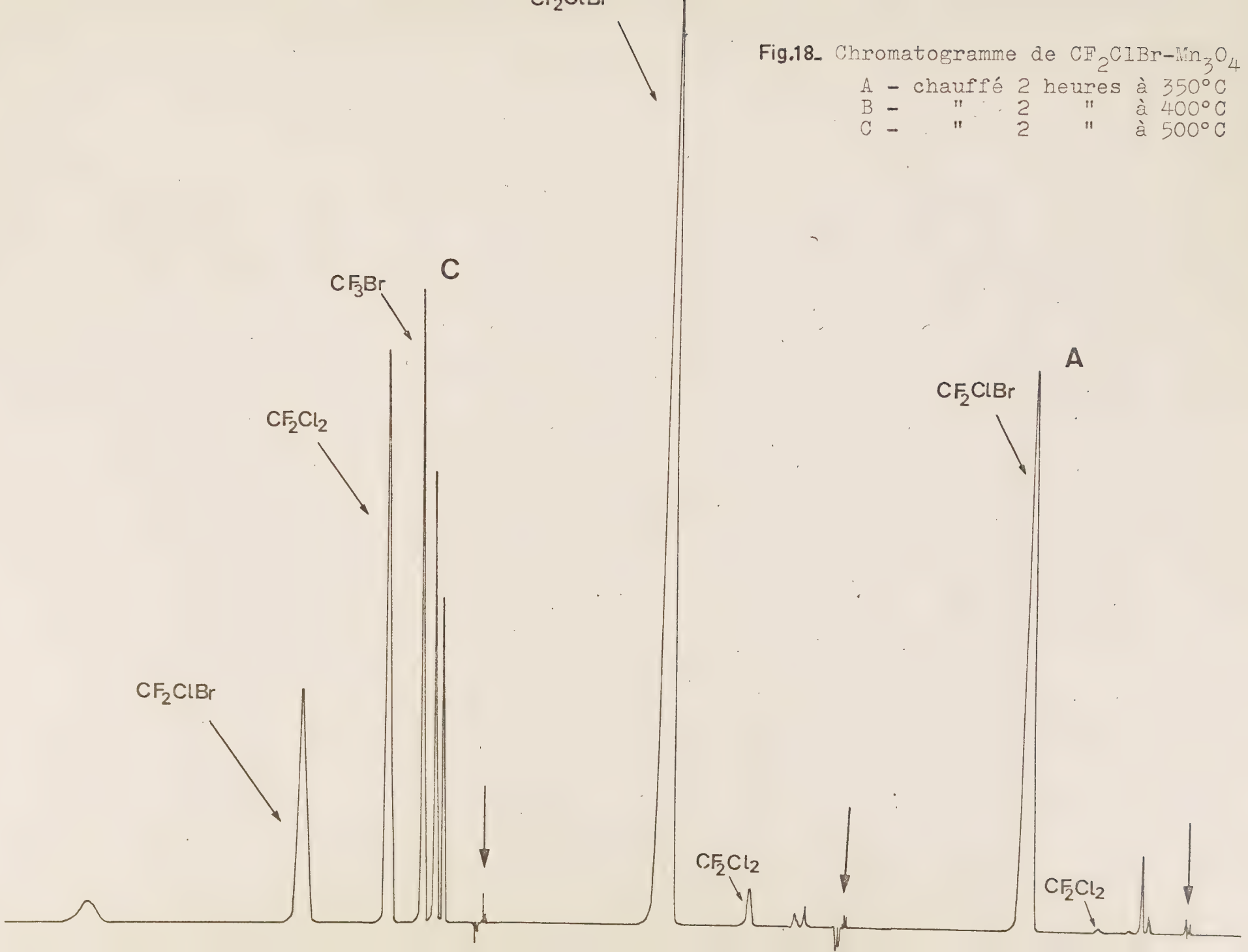
A 350°C les gaz présents sont en très faible quantité seul domine le " Fréon 12 B1 " en excès. A 400°C et 500°C nous observons la même composition mais dans des proportions croissantes de 400°C à 500°C, (Fig.18) ce qui diminue d'autant le difluorochlorobromométhane restant.
A 400°C le difluorodibromométhane étant peu abondant la masse m/e : 210 n'apparaît pas.

- CONCLUSION.

Comparant ces résultats à ceux qui sont obtenus avec le sesquioxyde, on constate que la réaction avec l'oxyde salin Mn_3O_4 conduit à un plus grand nombre de composés solides et gazeux. Parmi ces derniers, on note même la présence d'un dérivé de l'éthane : $C_2F_4Cl_2$.

Fig.18_ Chromatogramme de CF_2ClBr-Mn_3O_4

A - chauffé 2 heures à 350°C
B - " 2 " à 400°C
C - " 2 " à 500°C



OXYDE de MANGANESE MnO_2.

Nous avons utilisé le bioxyde de manganèse MnO_2 préparé au Laboratoire par calcination à l'air du nitrate de manganèse. Il se présente sous l'aspect d'une poudre gris noir.

Après le chauffage aux températures adoptées l'aspect de la poudre demeure inchangée, et des vapeurs allant du jaune brunâtre à 350°C au rouge à 500°C remplissent l'ampoule de verre qui est seulement attaquée à 500°C; pour cette dernière température également, apparaissent à l'extrême pointe de l'ampoule, dès que celle-ci est retirée du four, des traces de cristaux roses qui, pouvaient être du bromure ou du chlorure manganeux, ou les deux, qui se dissolvent dans le brome au cours de la condensation de ce dernier: Après le lavage à l'eau des poudres nous pouvon caractériser selon les techniques habituelles et par le nitrate d'argent le chlorure et le bromure manganeux dont la proportion est croissante de 350°C à 400°C et 500°C mais trop faible pour se prêter à un dosage. L'attaque des poudres par l'acide chlorhydrique nous permet de déceler seulement à 400°C et 500°C la présence de fluorure.

- G A Z.

Au cours de l'ouverture des ampoules nous observons une pression quasi normale à 350°C, une surpression à 400°C et une très grosse surpression à 500°C avec un abondant dégagement de brome. Les résultats analytiques sont rassemblés dans le tableau VIII.

Tableau VIII

	350°C	400°C	500°C
CF_2ClBr	+	+	+
CF_2Cl_2	+	+	+
CF_2Br_2	+	+	-
CF_3Br	+	+	tr
CO_2 %	17,45	19,63	41,23
Gaz siliciés %	0	16,91	29,53

Les gaz siliciés à 400°C et 500°C sont seulement du tétrafluorosilane SiF_4 caractérisé au spectromètre de masse par la masse m/e = 104 dont l'intensité relative est plus importante à 500°C; le trifluorobromométhane est en très faible quantité comme le montrent le chromatogramme et le spectrogramme où l'intensité des masses correspondantes est petite; d'autre part le dégagement de brome à 500°C est tel que nous en décelons très peu dans les gaz. Cette libération de brome peut être due à l'action catalytique du bioxyde de manganèse

- CONCLUSION.

L'action de CF_2ClBr sur le bioxyde de manganèse favorise la formation des composés gazeux au détriment des halogénures métalliques.

En tenant compte :

- du départ de brome : $CF_2ClBr \longrightarrow {}^{\bullet}CF_2Cl + Br$
- de la formation de CO_2 qui libère les halogènes
- de l'élimination partielle du fluor sous la forme de SiF_4 par suite de l'attaque du verre
- de la réaction du chlore avec le radical libre ${}^{\bullet}CF_2Cl$ pour donner CF_2Cl_2
- et des chromatographies en phase gazeuse nous remarquons que de 350°C à 500°C le pourcentage de CF_2Cl_2 croît au détriment des composés gazeux bromés.

ELEMENTS du GROUPE VIII

Fer - Cobalt - Nickel

Le fer, le cobalt et le nickel constituent la première des trois triades du groupe VIII et se trouvent au centre de la première longue période; ils affectent le plus souvent un état de valence + 2 ou 3 et présentent de nombreuses analogies, toutefois la stabilité des ions + 2 croît du Fer au Cobalt puis au Nickel alors que celle des ions + 3 décroît.

Confirmant la caractéristique très frappante de la plupart des métaux de transition, les composés du Fer, du Cobalt et du Nickel sont fortement colorés; cette couleur ne dépend pas seulement du nombre atomique de l'élément métallique mais aussi de son degré d'oxydation. Il semble que la couleur de ces composés résulte de la présence d'une sous couche électronique M incomplète.

OXYDE de FER Fe_2O_3.

L'oxyde de fer ferrique Fe_2O_3 a été obtenu par chauffage de l'oxalate de fer à 500°C jusqu'à poids constant.

- PHASE SOLIDE.

$$3\ CF_2ClBr + 2\ Fe_2O_3 = FeCl_3 + FeBr_3 + 2\ FeF_3 + 3\ CO_2$$

Quelle que soit la température nous observons toujours des traces d'halogénure fluoré et, excepté à 350°C où la réaction est pratiquement nulle, l'ampoule est dépolie; ceci nous permet de supposer la formation de fluorure de fer qui, à son tour, attaque le verre - réaction que nous avons vérifiée d'autre part.

A 400°C et 500°C des vapeurs rougeâtres de brome remplissent le tube et des cristaux rouges apparaissent sous forme de tables hexagonales, déliquescents, en plus grande quantité à 500°C. A cette dernière température on distingue quelques cristaux jaune pâle qu'il est impossible d'isoler et qui pourraient être de l'oxychlorure de fer: $FeOCl\text{-}Fe_2O_3$

Par extraction à l'eau, nous avons pu dissoudre les halogénures de fer formés: cristaux apparents sur les parois du tube et cristaux encore intimement mélangés à l'oxyde en excès.

C'est dans la solution jaune pâle ainsi obtenue (pH voisin de 2) que le brome et le chlore sont déterminés selon la technique décrite antérieurement, et que le fer est dosé gravimétriquement à l'état d'oxyde Fe_2O_3.

Sur une partie aliquote on précipite l'hydroxyde de fer par l'ammoniaque 6N en léger excès en présence de sels ammoniacaux et à chaud afin de floculer le colloïde. Après décantation, l'hydroxyde est recueilli sur un filtre sans cendres, lavé avec une solution chaude de chlorure d'ammonium à 1p.100, puis séché et calciné à 900 - 950°C jusqu'à poids constant.

A partir des résultats obtenus, les teneurs en chlore et en brome permettent de calculer les quantités de chlorure et de bromure ferrique formées pendant la réaction. D'autre part, la teneur en fer total trouvée par gravimétrie constitue un contrôle analytique par comparaison avec la teneur en fer total calculée à partir des déterminations des halogénures.

t	Br g.tr.	$FeBr_3$ g.cor.	Cl g.tr.	$FeCl_3$ g.cor.	Fe total g. tr.	Fe total g.calc.
400°C	0,1371	0,1690	0,0498	0,0759	0,0576	0,0580
500°C	0,1496	0,1845	0,0961	0,1465	0,0894	0,0853

-PHASE GAZEUSE.

Lors de l'ouverture des trois ampoules sur la cuve à mercure pour l'analyse des gaz nous avons une surpression et un dégagement de brome.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IX et (Fig. 19.)

Tableau IX

	350°C	400°C	500°C
CF_2ClBr	+	tr	tr
CF_3Br	tr	tr	-
CF_2Cl_2	tr	-	-
CF_2Br_2	+	-	-
$[C_3F_6Cl]^+$	tr	tr	tr
CO_2 %	0,54	67,83	65,48
Gaz siliciés %	0	22,10	30,73
CO	+	+	+
$COCl_2$	-	tr	-

En plus de l'hexafluorodisiloxane souvent présent nous décelons du bromure et chlorure de silicium à 500°C et seulement du bromure à 400°C. Le chlorure et bromure de fer thermiquement instables (14) se dissocient en libérant soit du chlore soit du brome qui alors attaque la silice du verre pour fournir l'halogénure correspondant.

Nous trouvons à 400°C des traces de chlorure de carbonyle ou phosgène $COCl_2$ identifiable par spectrométrie de masse comme il est dit p.44 à propos du sesquioxyde de manganèse.

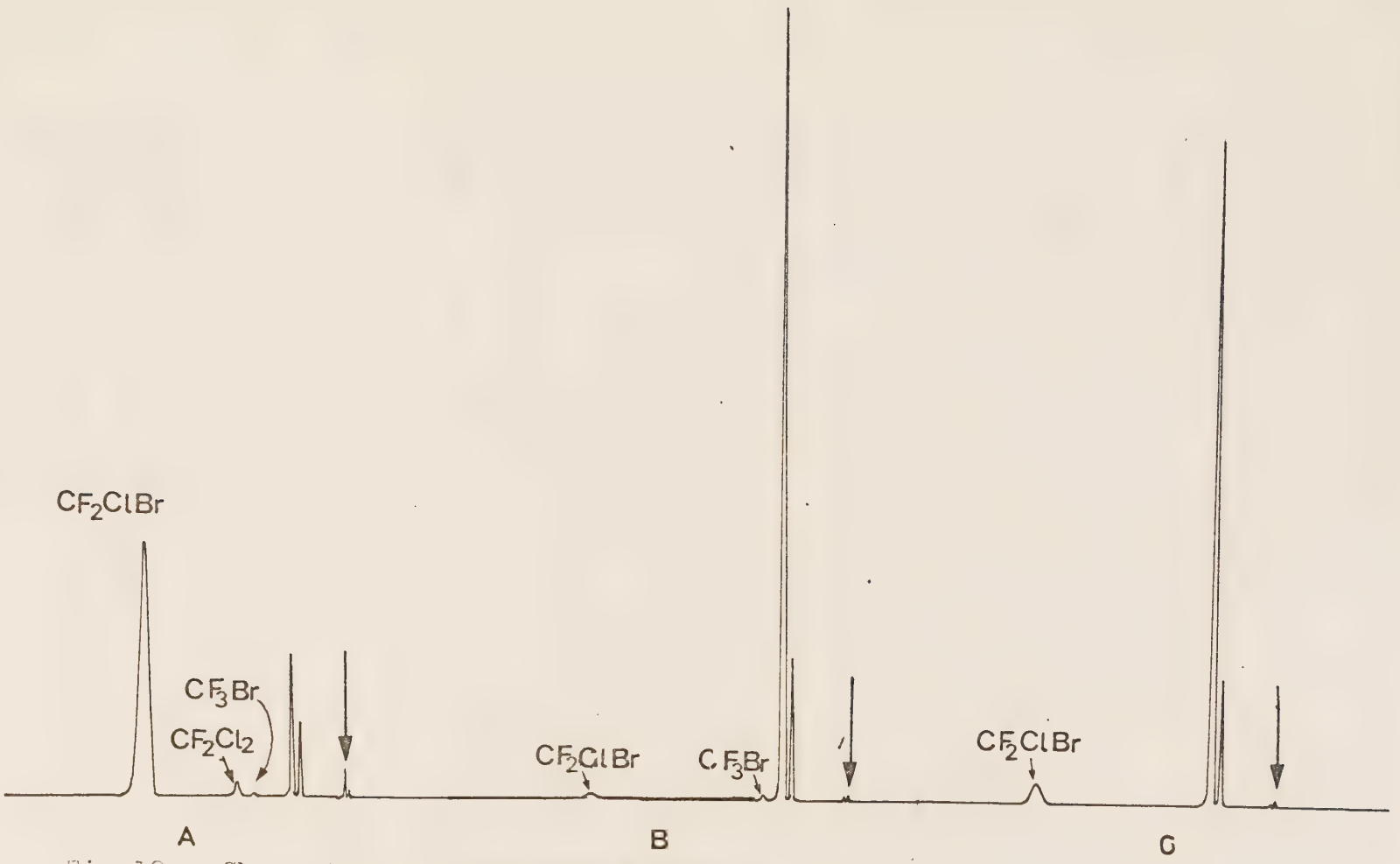


Fig.19 - Chromatogramme de CF_2ClBr-Fe_2O_3

A - chauffé à 350°C pendant 2 heures

B - " à 400°C " " "

C - " à 500°C " " "

OXYDE de COBALT Co_3O_4.

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 ou oxyde salin est le seul oxyde stable dans les conditions expérimentales de ces recherches.

- PHASE SOLIDE.

L'action de CF_2ClBr sur l'oxyde de cobalt nous conduit pour les trois températures envisagées à la formation plus ou moins importante des trois halogénures; le fluorure existant toujours, en très faible quantité n'a pu être dosé. Les proportions de bromure et de chlorure formées croissent avec la température; ceux-ci apparaissent soit sous l'aspect de cristaux tabulaires (bromure); soit sous celui de lamelles bleutées (chlorure); et à l'extrémité des ampoules se déposent quelques gouttes de brome libre, l'ampoule étant elle même remplie de vapeur jaune-brunâtre. Ne pouvant séparer d'une façon nette le bromure et le chlorure, ceux-ci sont extraits par l'eau et ainsi isolés de l'oxyde en excès, ils donnent une solution couleur cyclamen plus pâle à 400°C qu'à 500°C

t.	Br g. tr.	$CoBr_2$ g. corr.	Cl g. tr.	$CoCl_2$ g. corr.
350°C	0,0133	0,0182	0,01051	0,0692
400°C	0,0443	0,0606	0,0112	0,0205
500°C	0,0634	0,0867	0,0775	0,1419

- PHASE GAZEUSE.

Pour les trois ampoules nous avons une surpression, et le mercure se trouve attaqué à 400°C et 500°C.

L'analyse de gaz a conduit aux résultats suivants :

Tableau X

	350°C	400°C	500°C
CF_2ClBr	+	+	+
CF_2Cl_2	+	+	+
$CFClBr_2$	+	+	-
CF_3Br	+	+	+
CF_2Br_2	+	+	-
CO	tr	+	-
CO_2 %	8,81	23,38	58,79
Gaz siliciés %	18,64	4,73	5,45
$COCl_2$	+	-	-
COFCl	-	+	-

Quelle que soit la température il y a formation de tétrafluorosilane accompagné d'hexafluorodisiloxane à 500°C. Avec cet oxyde, il y a également formation de chlorure de carbonyle $COCl_2$ mais à 350°C seulement, et de fluorochlorure de carbonyle COFCl à 400°C (Fig.20)

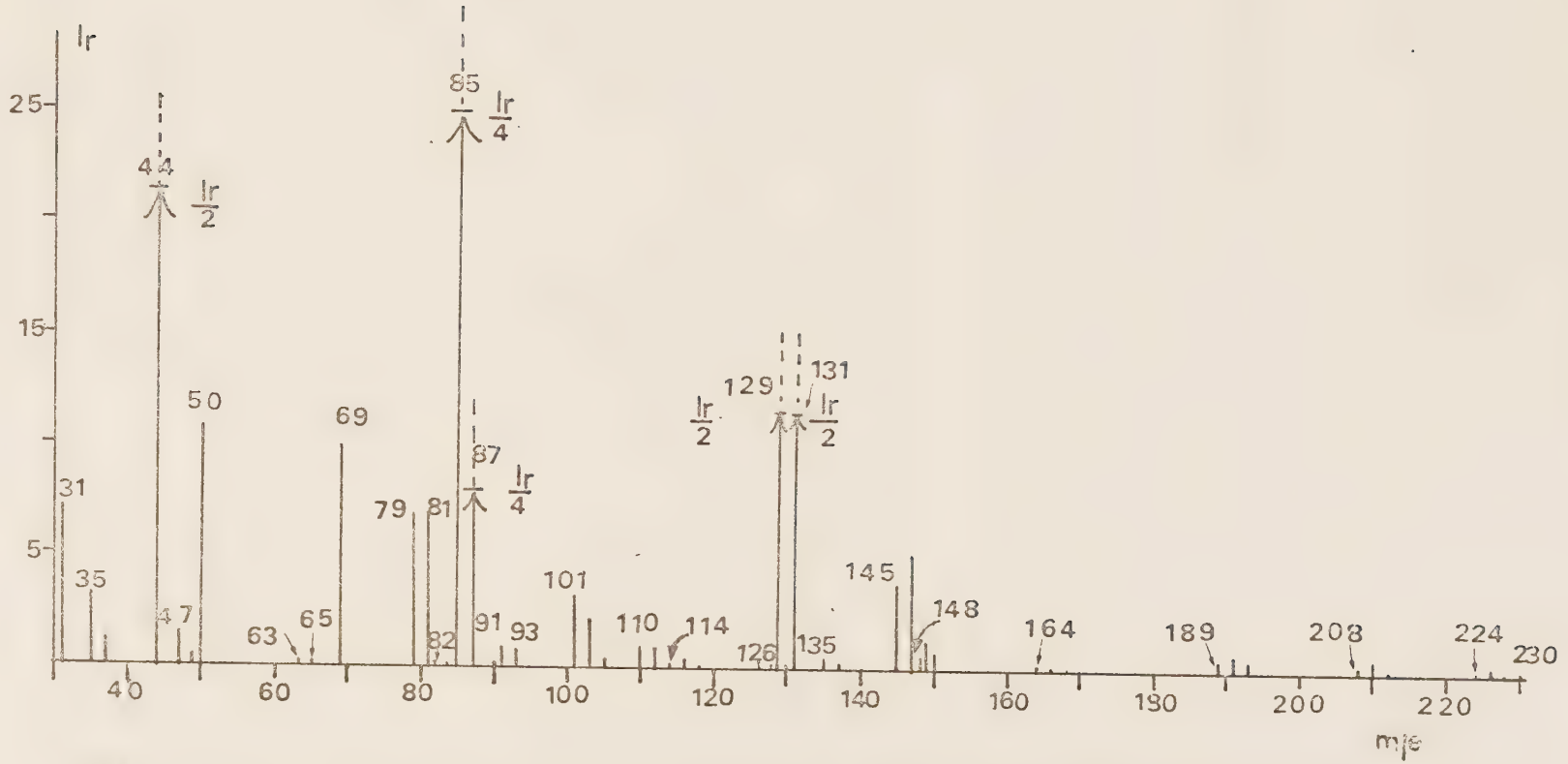


Fig.20- Spectre de masse de CF_2ClBr-Co_3O_4 chauffé à 450°C pendant 2 heures

OXYDE de NICKEL NiO

L'étude effectuée sur l'oxyde de nickel NiO révèle une action partielle et irrégulière de CF_2ClBr sur ce dernier.

- PHASE SOLIDE.

$$2\ CF_2ClBr + 4\ NiO = NiBr_2 + NiCl_2 + 2\ NiF_2 + 2\ CO_2$$

A 350°C comme à 400°C les quantités de produits solides obtenus sont faibles ou presque nulles et l'aspect de l'oxyde mis en oeuvre demeure inchangé.

A 500°C dès le refroidissement, des produits jaunes cristallisent en lamelles et en écailles sur les parois de l'ampoule. Ces cristaux sont solubles dans l'eau chaude et la solution obtenue permet de doser respectivement le chlore et le brome, ce qui conduit à la détermination des chlorure et bromure de nickel résultant de la réaction. On constate que celle-ci est extrêmement limitée et ce phénomène sera à nouveau commenté après examen de la phase gazeuse.

t	Br g.tr	$NiBr_2$ g.corr.	Cl g.	$NiCl_2$ g. corr.
350°C	0,00266	0,0035	0,0019	0,0036
400°C	tr	tr	tr	tr
500°C	0,0554	0,0757	0,0103	0,0188

- PHASE GAZEUSE.

Dans chacune des ampoules on observe une surpression et un dégagement de brome.

Tableau XI

	350°C	400°C	500°C
CF_2ClBr	+	+	+
CF_3Br	-	tr	+
$CFClBr_2$	-	+	-
CF_2Cl_2	tr	+	+
CF_2Br_2	tr	tr	tr
$[C_3F_6Cl]^+$	tr	-	tr
$[C_3F_6Br]^+$	tr	+	+
CO	+		
CO_2 %	22,84	0,67	28,57
Gaz siliciés %	0	6,02	11,58
$COCl_2$	+	+	+
COFCl	-	-	+

Ici encore il nous est difficile de pouvoir définir le composé correspondant aux fragments $[C_3F_6Br]^+$ et $[C_3F_6Cl]^+$

Nous pouvons remarquer qu'à 350°C et 400°C contrairement à la phase solide, la phase gazeuse est assez riche, de plus apparaît le fluorochlorodibromométhane. A 500°C nous retrouvons l'hexafluorodisiloxane et le tétrafluorosilane. Comme pour l'oxyde de fer, mais aux trois températures nous caractérisons le chlorure de carbonyle ou phosgène et en plus à 500°C le fluorochlorure de carbonyle COFCl identifiable par la présence des pics M^+82 - 84 et

m/e 63 - 65 correspondant respectivement aux ions moléculaires $COF^{35}Cl$ - $COF^{37}Cl$ et aux ions de fragmentation $[CO^{35}Cl]$-$[CO^{37}Cl]$ (Fig.21-22).

- CONCLUSION.

En comparant les résultats obtenus dans la phase solide pour chacun des trois éléments de cette triade on constate qu'avec l'oxyde de nickel la formation de l'halogénure est faible et tout particulièrement à 400°C. Si on considère les enthalpies libres standards Δo des trois halogénures on voit que $NiCl_2$ est le moins stable donc l'équilibre de formation tend à se déplacer vers l'oxyde.

Dans la phase gazeuse on identifie la présence de chlorure de carbonyle $COCl_2$ ou phosgène et de fluorochlorure de carbonyle COFCl. On peut supposer la formation de chlorure de carbonyle comme résultant de l'action de CF_2Cl_2, formé au cours de la réaction, sur l'oxyde: fait observé avec l'oxyde d'uranium UO_3 à 400°C (15).

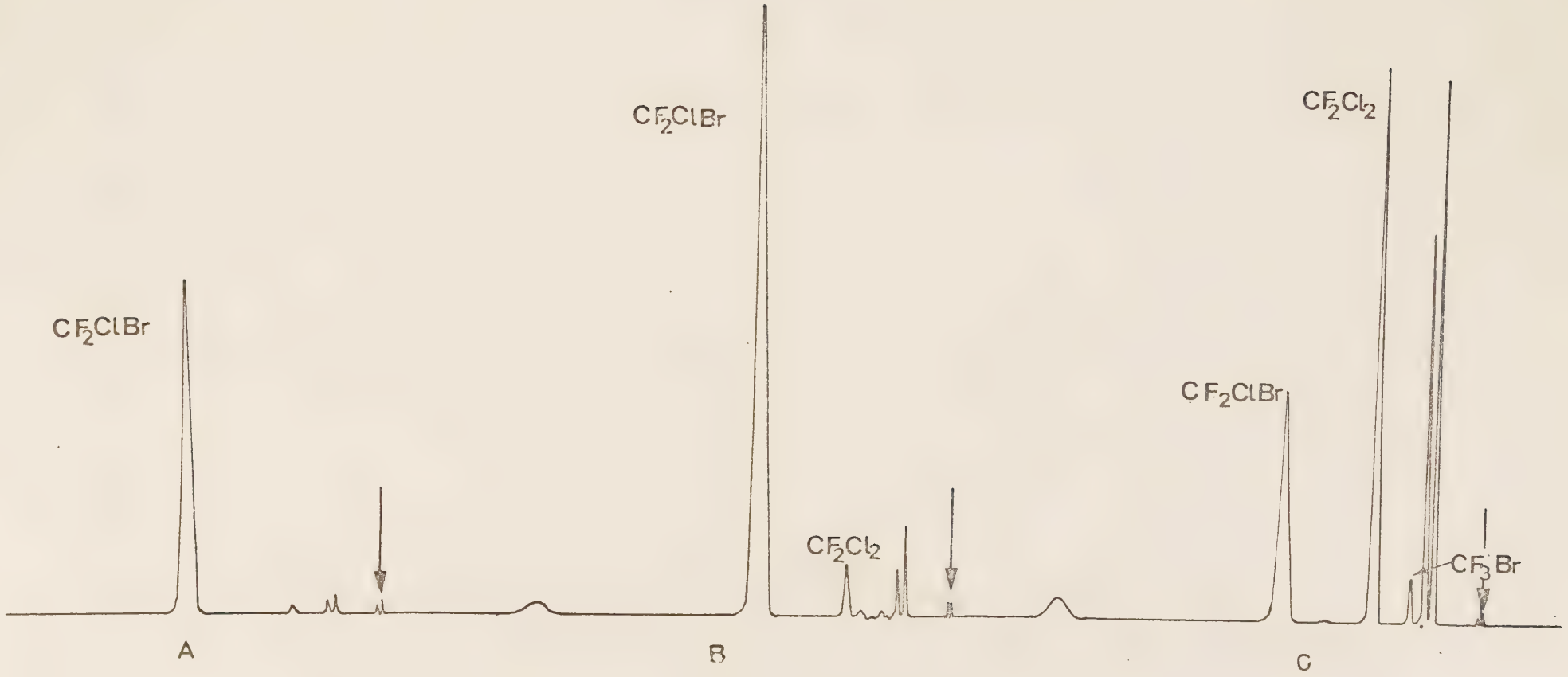


Fig.-21- Chromatogramme de CF_2ClBr-NiO

A - chauffé à 350°C pendant 2 heures

B - " à 400°C " " "

C - " à 500°C " "

Fig.22- Spectre de masse de CF_2ClBr-NiO chauffé à 500°C pendant 2 heures

ELEMENT du GROUPE I B

Cuivre

Le cuivre correspond à la 4ème période du tableau périodique, au groupe I B et à la première série des métaux de transition. Dans le cas du cuivre monovalent les substances sont en général incolores tel que CuCl.

OXYDE de CUIVRE CuO

L'oxyde de cuivre cuivrique CuO légèrement hygroscopique a été préalablement chauffé à poids constant.

$$2\ CF_2ClBr + 4\ CuO = CuCl_2 + CuBr_2 + 2\ CuF_2 + 2\ CO_2$$

- PHASE SOLIDE.

Parmi les oxydes déjà étudiés, l'oxyde de cuivre CuO fait partie de ceux qui réagissent faiblement avec CF_2ClBr, pour donner, suivant la température, soit des traces, soit de petites quantités d'halogénures métalliques. En effet à 350°C la formation de composés halogénés est signalée par la présence de traces de bromure et fluorure de cuivre fixés sur l'oxyde. Ils ont été séparés de celui-ci par lavage à l'eau pour le bromure et attaque par l'acide nitrique au demi du produit insoluble dans l'eau pour le fluorure.

Après les deux heures de chauffage à 400°C on obtient une poudre noire, présentant apparemment le même aspect que l'oxyde, d'où nous pouvons isoler par dissolution dans l'eau du bromure cuivrique $CuBr_2$ (qui est également soluble dans l'acétone en donnant une solution vert-jaunâtre); l'attaque d'une partie de la poudre par l'acide nitrique ne révèle pas la présence de fluorure, donc, après l'extraction par l'eau ou l'acétone la poudre noire est de l'oxyde de cuivre n'ayant pas réagi, fait vérifié en opérant le dosage gravimétrique du cuivre.(pour CuO : Cu p.100 calc. = 79,88 , tr = 79,24). L'halogénure de cuivre obtenu étant seulement à l'état de trace il ne nous a pas été possible de faire une détermination quantitative.

Quant à 500°C apparaissent dès la sortie de l'ampoule deux produits différents sous la forme de traînées colorées: un de couleur marron jaune et un de couleur verte - L'analyse qualitative nous a permis de supposer qu'il s'agit

chlorure cuivreux pour le premier et de traces d'oxybromure de cuivre pour le deuxième; en effet, ce dernier est insolubre dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique dilué et renferme du brome. A partir de la poudre restante nous avons isolé par lavage à l'eau le chlorure et bromure cuivriques; tous deux sont également solubles dans l'alcool éthylique en donnant une solution brune due à la présence de bromure cuivrique; le bromure est soluble en vert dans l'acétone.

Après avoir effectué le dosage des deux halogènes et calculé les quantités de chlorure et bromure correspondant nous obtenons les résultats suivants :

Cl g.tr.	Cl g.calc.	Br g. tr.	Br g. calc.	m. solide g. tr.	m. g. sol. dans l'eau
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Nous constatons que la masse totale d'halogénure trouvée se rapproche de la masse des produits dissous dans l'eau

- PHASE GAZEUSE.

Avec le tétrafluorosilane et l'hexafluorodisiloxane comme nous le montre le tableau XII, nous constatons qu'à 500°C la phase gazeuse est principalement constituée par CO_2 et des gaz siliciés; à 400°C et 350°C la composition est sensiblement la même mais le " Fréon " restant est plus important à 350°C.

Tableau XII

	350°C	400°C	500°C
CF_2ClBr	+	+	tr
CF_3Br	tr	tr	-
CF_2Br_2	tr	tr	-
CF_2Cl_2	+	+	tr
$C_2F_4Cl_2$	+	tr	tr
$COCl_2$	+	+	-
CO_2 %	20,27	28,71	62,92
CO	+	+	+
Gaz siliciés %	2,02	6,19	25,20

- CONCLUSION

Nous pouvons admettre que l'oxyde de cuivre CuO réagit avec le " Fréon 12B1 " mais très lentement; il serait donc nécessaire de prolonger les durées de chauffage aux différentes températures pour augmenter le rendement de la réaction.

OXYDE de CUIVRE Cu_2O

Parallèlement à l'oxyde de cuivre CuO nous avons réalisé les mêmes essais sur l'oxyde cuivreux Cu_2O.

$$CF_2ClBr + 2\ Cu_2O = CuBr + CuCl + 2\ CuF + CO_2$$

- PHASE SOLIDE.

Bien que la formation d'halogénures métalliques soit très faible nous décelons pour chaque température des traces de fluorure de cuivre CuF sous forme de trainées rougeâtres solubles dans l'acide chlorhydrique chaud ou isolé de l'oxyde en l'attaquant avec ce même acide; ce fluorure est accompagné à 500°C de traces de chlorure et de bromure cuivreux se présentant sous l'aspect de trainées blanchâtres solubles dans l'acide chlorhydrique concentré.

Etant donné la très faible quantité d'halogénures solides formés, seules des recherches qualitatives ont pu être faites. Aux trois températures l'ampoule est attaquée.

- PHASE GAZEUSE.

A l'ouverture des ampoules nous avons une surpression suivie d'un dégagement de fumées blanches à 400°C et 500°C

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XIII.

Tableau XIII

	350°	400°C	500°C
CF_2ClBr	+	+	+
CF_3Br	+	+	+
CF_2Cl_2	+	+	+
$C_2F_4Cl_2$	+	+	+
$[C_3F_6Cl]^+$	+	+	+
CO	+	+	+
CO_2 %	36,33	38,96	66,02
Gaz siliciés %	42,90	26,32	29,87

La phase gazeuse peu abondante est principalement constituée par le dioxyde de carbone et les gaz siliciés, ces derniers étant représentés par le tétrafluorosilane et l'hexafluorodisiloxane.

A 350°C l'ion de fragmentation $[C_3F_6Cl]^+$ peut être attribué soit à $C_3F_6Cl_2$, soit à C_3F_6ClBr.

- CONCLUSION.

Comme pour l'oxyde de cuivre CuO, l'oxyde cuivreux réagit avec le " Fréon 12 B1 " mais très lentement.

ELEMENTS du GROUPE II B

Zinc - Cadmium - Mercure

Les éléments du Groupe II B ont une organisation électronique comportant à la périphérie de leur atome une couche de rang n pseudo-saturée par 18 électrons sous une couche de rang n + 1 de deux électrons s.

Dans ce groupe, le mercure à moins tendance que le zinc et le cadmium à prendre la forme ionique. Le mercure se distingue des deux autres éléments par sa structure cristalline qui est rhomboédrique tandis que le zinc et le cadmium forment des cristaux de symétrie hexagonale. Enfin si nous considérons leurs analogies salines la solubilité dans l'eau des halogénures de zinc et de cadmium est faible pour les fluorures mais très élevée pour les autres; ici encore le mercure se différencie non seulement par une solubilité moindre des halogénures mercuriques mais de plus par l'insolubilité des halogénures mercureux.

OXYDE de ZINC ZnO

$$2\ CF_2ClBr + 4\ ZnO = ZnCl_2 + ZnBr_2 + 2\ ZnF_2 + 2\ CO_2$$

- PHASE SOLIDE.

L'étude effectuée sur l'oxyde de zinc nous conduit à 350°C à la seule présence de faibles traces de chlorure et de bromure de zinc, à 400°C à un mélange de chlorure et de bromure de zinc, tous deux solubles dans l'eau en donnant une solution (pH : 4,6); quant à 500°C, nous obtenons les mêmes halogénures avec, dans les deux cas, une proportion de bromure nettement supérieure à celle du chlorure par contre, quelle que soit la température il ne se forme pas de fluorure mais les ampoules sont attaquées et des vapeurs de brome se sont dégagées au cours de la réaction à 400°C et 500°C

t.	Br g.tr	$ZnBr_2$ g.tr	Cl g.tr	ZnCl g.tr.
400°C	0,1266	0,1785	0,0293	0,0563
500°C	0,1911	0,2691	0,0739	0,1420

- PHASE GAZEUSE.

Nous constatons ici de 350°C à 400°C une proportion croissante de dioxyde de carbone et une teneur décroissante en gaz siliciés; quant aux autres composés leur formation est indiquée dans le tableau XIV.

	350°C	400°C	[illegible]
CF_2ClBr	+	+	-
CF_3Br	tr	+	+
CF_3Cl	-	+	+
CF_2Cl_2	+	+	-
$[C_2F_4Br]^+$		+	-
CO_2 %	18,60	58,73	51,79
[illegible]	29,55	7,99	3,26

On remarque que c'est à 500°C que la phase gazeuse est la moins abondante (Fig.23.) et que nous obtenons parallèlement le plus d'halogénures métalliques. L'existence du fragment $[C_2F_4Br]^+$ peut très vraisemblablement être en faveur du tétrafluorobromochloroéthane puisque la phase solide contient beaucoup plus de bromure que de chlorure. De plus la présence du tétrafluorosilane et de l'hexafluorodisiloxane se comprend fort bien étant donnée l'absence d'halogénures fluorés solides.

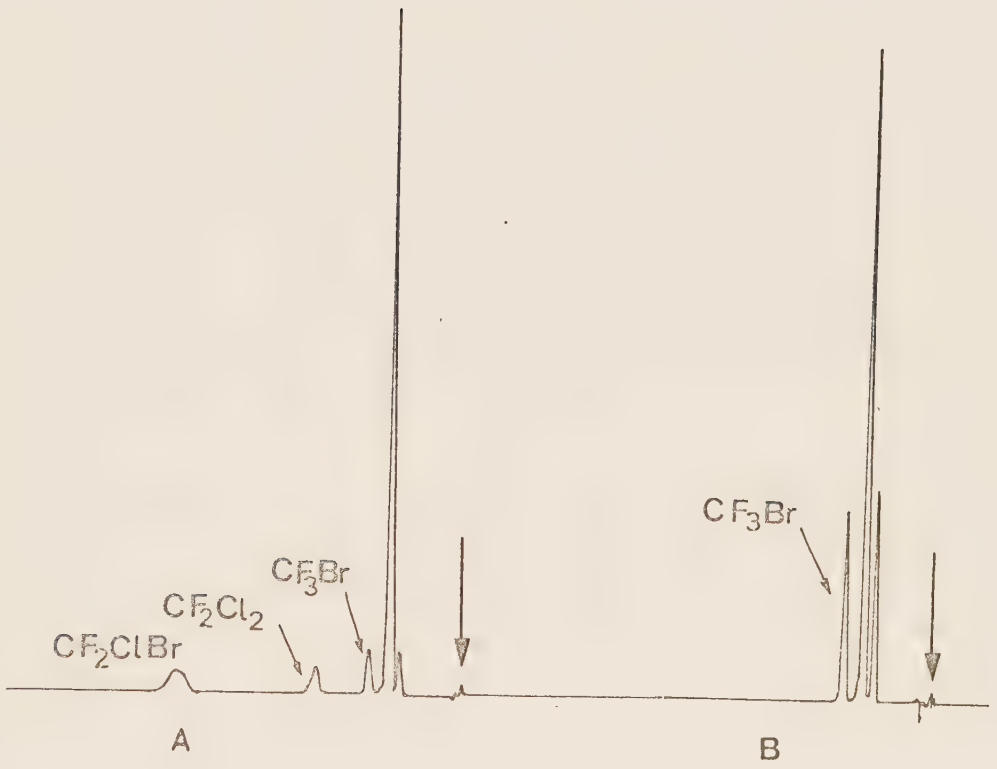


Fig.29 - Chromatogramme de CF_2ClBr-H_2O
A - chauffé 2 heures à 400°C
B - chauffé 2 heures à 500°C

OXYDE de CADMIUM CdO

$$2\ CF_2ClBr + 4\ CdO = CdBr_2 + CdCl_2 + 2\ CdF_2 + 2\ CO_2$$

L'action de CF_2ClBr sur l'oxyde de cadmium nous conduit soit à 350°C à la formation de chlorure de cadmium en très faible quantité avec des traces de fluorure, soit à 400°C en quantité nettement plus importante sous forme de quelques cristaux blancs grenus sublimés et accompagnés de traces de bromure et de fluorure. Finalement à 500°C, on obtient du bromure et du chlorure : paillettes et fins cristaux blancs brillants déposés sur les parois du tube, avec des traces de fluorure et d'oxychlorure. Sur l'oxyde en excès se trouve fixé un peu d'halogénure que l'on isole par lavage à l'eau. Le peu de produit obtenu nous permet de faire le dosage de l'halogène.

t	Cl g.at	$CdCl_2$ g.corr.	Br g.at	$CdBr_2$ g.corr.
350°C	[illegible]	[illegible]	non dosé	
400°C	[illegible]	[illegible]		
500°C	0,002	0,059	[illegible]	[illegible]

- PHASE GAZEUSE.

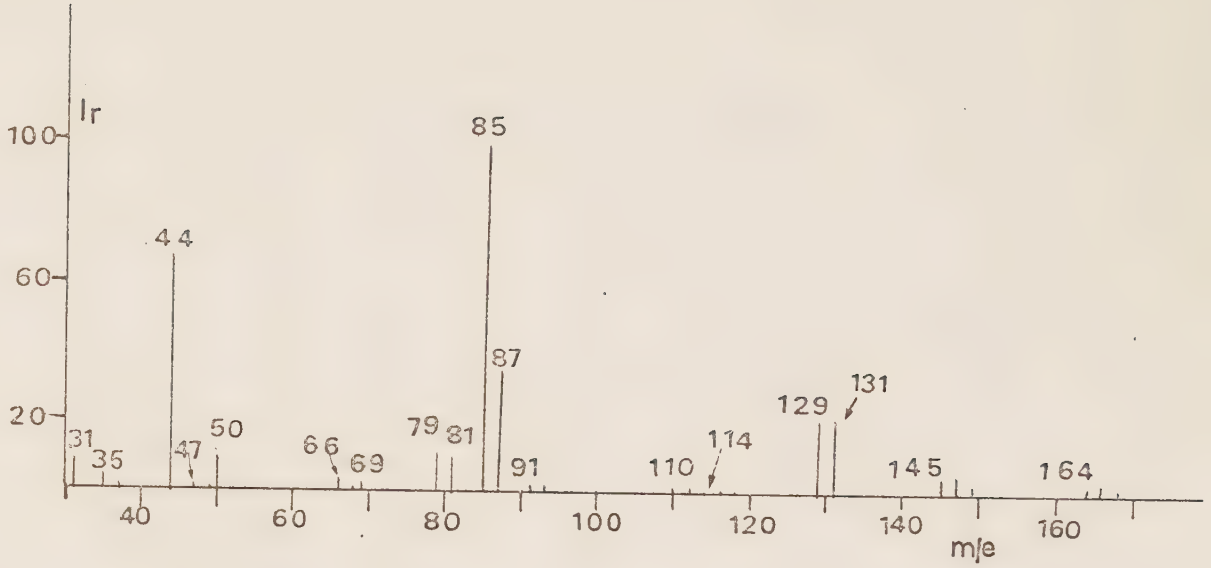
Contrairement aux résultats obtenus avec l'oxyde de zinc le pourcentage de dioxyde de carbone décroît quand la température s'élève; inversement celui des gaz siliciés croît. Tableau XV: Fig.24-25).

Tableau XV

	350°C	400°C	500°C
CF_2ClBr	+	+	+
$C_2F_4Cl_2$	-	+	+
CF_3Br	-	+	
$[C_3F_6Cl]^+$	+	-	+
$[C_3F_6Br]^+$	+	-	+
CO_2	69,12	36,56	21,91
Gaz siliciés %	5,26	31,25	69,86

Il ne nous a pas été possible de définir par spectrométrie de masse le ou les corps correspondants aux gragments $[C_3F_6Br]^+$, $[C_3F_6Cl]^+$; selon toute vraisemblance, étant donné les résultats analytiques de la phase solide nous pouvons adopter $C_3F_6Br_2$ de préférence à $C_3F_6Cl_2$ ou C_3F_6ClBr. Notons également la présence de tétrafluorosilane et d'hexafluorodisiloxane à 500°C.

Fig.23- Spectre de masse de $CF_2ClBr-CdO$ chauffé à 400°C pendant 2 heures



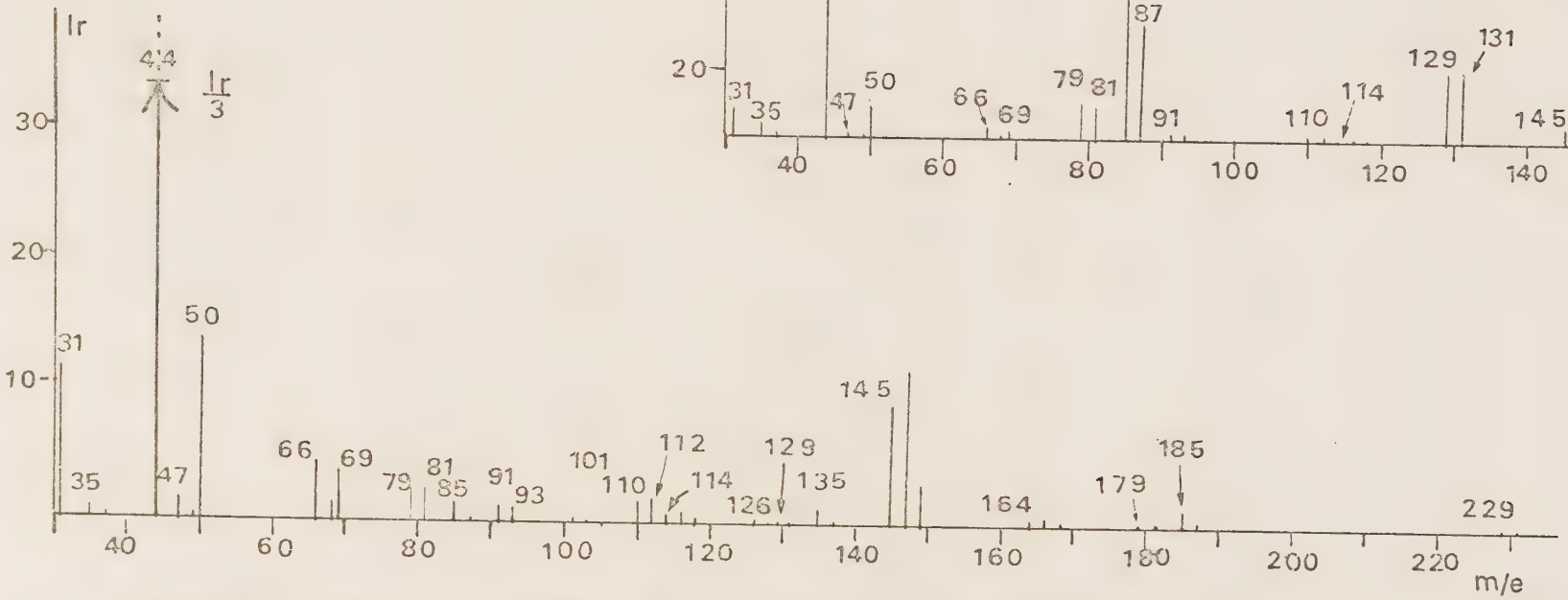


Fig.24 - Spectre de masse de $CF_2ClBr-CdO$ chauffé à 350°C pendant 2 heures

OXYDE de MERCURE MERCURIQUE HgO.

C'est l'oxyde mercurique qui a fait l'objet de cette étude, de préférence à l'oxyde mercureux qui est un corps peu stable.

$$2\ CF_2ClBr + 4\ HgO = HgCl_2 + HgBr_2 + 2\ HgF_2 + 2\ CO_2$$

- PHASE SOLIDE.

Les premières réactions apparaissent dès 250°C.

A 350°C l'ampoule est très légèrement attaquée; des cristaux blancs (aiguilles et cristaux, rhombiques) légèrement jaunes à chaud. de chlorure mercureux se séparent par sublimation, ils sont insolubles dans l'alcool, solubles dans l'acide nitrique avec dégagement de vapeurs nitreuses.

	tr. g.	calc. p. Hg_2Cl_2 g
Hg	0,0490	0,0490
Cl	0,0080	0,0086

Il reste dans l'ampoule de l'oxyde mercurique orangé dans lequel se trouvent incrustés de rares cristaux marron foncé d'oxyde mercureux et sur lequel on peut également déceler des traces de fluor.

A 400°C nous retrouvons ces mêmes cristaux blancs mais qui sont en réalité un mélange de chlorure et de bromure mercureux avec de légères traces de fluorure mercureux.

Finalement à 500°C nous observons les mêmes produits qu'à 400°C mais nettement plus abondants.

Dans le cas présent le dosage des halogènes selon la méthode indiquée antérieurement est seulement possible en l'absence de mercure. Nous effectuons alors un dosage pondéral du mercure selon le principe de P. BOUVET (16) et dans le filtrat nous dosons l'ensemble des halogènes et le brome seul suivant la technique habituelle.

- Dosage du Mercure :

La solution nitrique d'halogénures est amenée à un pH très alcalin (9-10) par de l'hydroxyde de potassium à 40p.100; l'oxyde de mercure qui précipite est rapidement réduit en globules de mercure par addition d'eau oxygénée à 100 vol. ($2cm^3$), on porte au bain-marie et on agite de temps en temps pour rassembler le mercure; la réduction est complète après deux heures. On filtre sur un entonnoir en verre fritté de porosité 4, on lave sèche et pèse; le filtrat et les eaux de lavage sont réunis et amenés à un volume déterminé pour le dosage des halogènes.

- PHASE GAZEUSE.

Dans les trois cas on constate une légère surpression à l'ouverture des ampoules.

Les composés gazeux formés sont rassemblés dans le tableau XVI.

Br tr.g.	Hg.corr.calc Hg_2Br_2 g	Cl tr.g	Hg.corr.calc. Hg_2Cl_2 g	Hg.tot.calc. $Hg_2Br_2+Hg_2Cl_2$ g	Hg total pesé g
0,0143	0,0359	0,0034	0,0192	0,0551	0,0559

Chlorure et bromure mercureux obtenus à 400°C

Br tr.g	Hg.corr.calc Hg_2Br_2 g	Cl tr.g	Hg.corr.calc. Hg_2Cl_2 g	Hg.tot.calc. $Hg_2Br_2+Hg_2Cl_2$ g	Hg total pesé g
0,0109	0,0273 0,0274	0,0079	0,0447	0,0721	0,0716

Chlorure et bromure mercureux obtenus à 300°C

Tableau XVI

	350°C	400°C	500°C
CF_2ClBr	+	+	-
CF_3Br	+	+	-
ClF_2C-CF_2	+	+	-
CF_2Cl_2	+	+	+
CO_2 %	27,88	37,58	70
Gaz siliciés %		1,94	25,45

On constate que :

Les corps qui prennent naissance sont peu nombreux et que les phases gazeuses obtenues à 350°C et 400°C sont semblables. Les mêmes composés fluorochlorés sont représentés par le dichlorodifluorure de carbone et le dichloro 1-2 tétrafluoroéthane et le trifluorobromométhane. Le composé correspondant au fragment $\left[ClF_2C-CF_2\right]$ est le dichloro 1-2 tétrafluoroéthane.

Contrairement aux résultats obtenus à 400°C (Fig.26), à 500°C (Fig.27) le chlore et le brome se trouvent combinés au mercure et le carbone se retrouve intégralement à l'état d'anhydride carbonique et de traces de CF_2Cl_2. La présence de tétrafluorosilane, accompagnée de l'hexafluorodisiloxane laisse supposer la formation d'un composé fluoré intermédiaire suffisamment instable pour réagir sur les parois de l'ampoule.

A propos de cet oxyde nous pouvons faire état des expériences effectuées en présence d'un excès de gaz fluoré par rapport à l'oxyde mis en oeuvre.

A 350°C nous enregistrons par spectrométrie de masse l'ion de fragmentation $\left[C_3F_6Cl\right]^+$ dont le composé moléculaire correspondant n'a pu être identifié. En effet, celui-ci

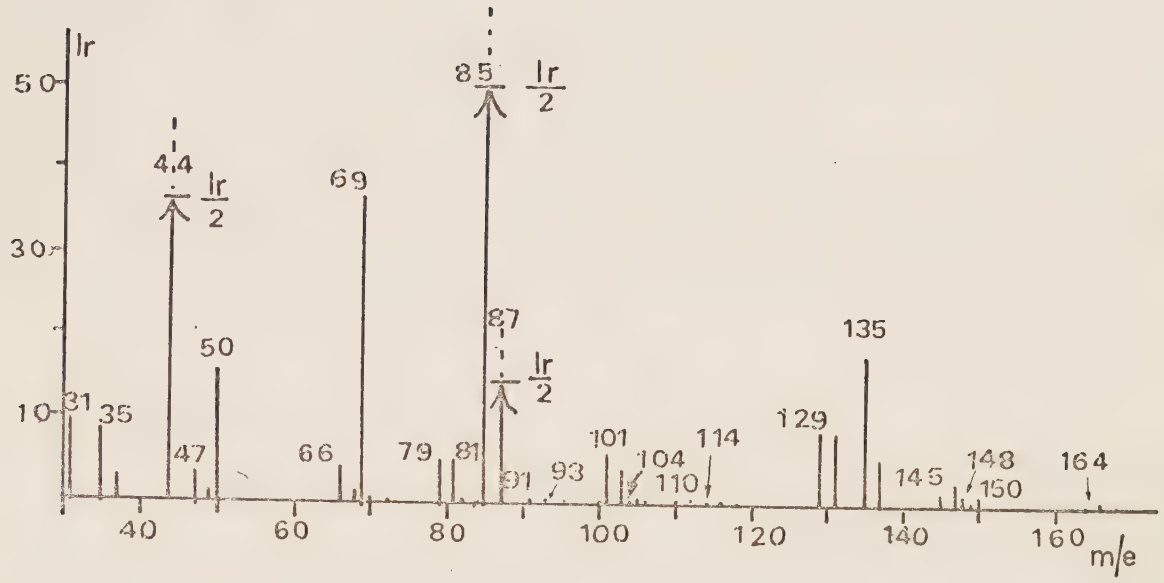


Fig.26- Spectre de masse CF_2ClBr-HgO chauffé à 400°C pendant 2 heures

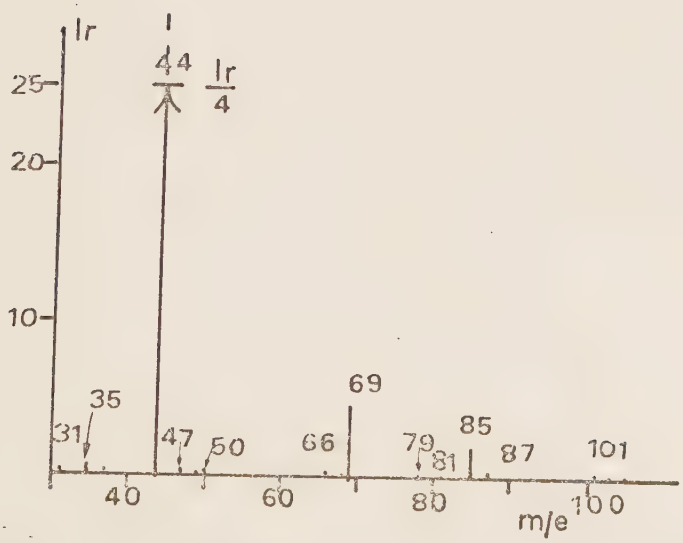


Fig.27- Spectre de masse de CF_2ClBr-HgO chauffé à 500°C pendant 2 heures

peut-être attribué à $C_3F_6Cl_2$ ou C_3F_7Cl ou C_3F_6ClBr mais sa concentration est trop faible pour que les rapports d'intensité entre les autres ions de fragmentation permettent de le définir avec précision; selon toute vraisemblance il s'agit de $C_3F_6Cl_2$ car la perte d'un atome de chlore est beaucoup plus probable que celle d'un atome de fluor ne serait ce qu'en raison des énergies de liaison de ces deux halogènes.

A 400°C et 500°C nous notons l'absence totale de l'ion de fragmentation $[C_3F_6Cl]^+$ et pour cette dernière température le seul gaz présent est le dioxyde de carbone.

- CONCLUSION.

Les oxydes de ce groupe réagissent partiellement et irrégulièrement, phénomène déjà observé par M. POURAUD (17) au cours de son étude sur l'action du tétrabromure de carbone sur divers oxydes.

Le chlore et le brome se fixent sur l'oxyde pour donner les halogénures correspondants avec dans la majeure partie des cas, une prédominance en faveur du bromure, ceci peut s'expliquer en considérant que lors de la pyrolyse du " Fréon " la sission de la molécule se produit avec, en premier, le départ du brome, alors que pour le fluor il s'agit plutôt d'un transfert.

CONCLUSION GENERALE

Le difluorochlorobromométhane est considéré comme étant relativement stable. Cependant nous avons entrepris une étude de ses réactions avec des oxydes de métaux de transition et les résultats obtenus peuvent être résumés de la façon suivante :

1°) On constate, à 350°C, 400°C et 500°C la formation des halogénures correspondants, tout particulièrement des chlorures et des bromures. Celle des fluorures n'est généralement attestée que par des traces car ces composés sont particulièrement réactifs avec les parois en verre, en donnant naissance au tétrafluorosilane et à l'hexafluorodisiloxane.

2°) Les réactions de formation des halogénures métalliques ne sont pas rigoureusement stœchiométriques, car le carbone de la molécule primitive se trouve finalement sous forme de dioxyde de carbone et de produits gazeux polyhalogénés tels que : CF_2Cl_2, CF_3Br, CF_2Br_2, $C_2F_4Cl_2$, C_2F_4BrCl et des dérivés de l'hexafluoropropane. De plus, le brome libre, qui est l'élément constant de la phase gazeuse en fin d'opération, est parfois accompagné de chlore libre.

3°) Les gaz oxygénés sont surtout représentés par le dioxyde de carbone qui constitue la partie dominante de la phase gazeuse, par exemple à partir de l'oxyde mercurique, de l'oxyde ferrique ou de l'oxyde cuivrique à 500°C. Il est souvent accompagné de monoxyde de carbone, et parfois de chlorure de carbonyle et de fluorochlorure de carbonyle.

4°) A partir de l'oxyde ferrique, nous avons caractérisé le tétrachlorure et le tétrabromure de silicium dont la présence ne peut être expliquée que par l'attaque des composants du verre par le chlorure et le bromure ferrique formés au cours de la réaction du premier ordre.

5°) Dans certains cas, nous avons pu caractériser ou isoler des oxyhalogénures simples ou mixtes.

Par exemple : CrO_2Cl_2

$MoO_2Cl_2Br_2$

WO_2Cl_2

WO_2ClBr

Ce dernier qui a été obtenu à 500°C est, à notre connaissance, un corps nouveau, instable à la température ordinaire en se transformant en un composé de coordination correspondant à la formule : $2\ WO_3.WO_2Br_2$.

Ces premiers essais montrent que l'étude des propriétés chimiques du difluorochlorobromométhane peut conduire à la préparation d'halogénures et d'oxyhalogénures simples ou mixtes. Nous pensons que les recherches dans ce domaine pourraient être poursuivies à partir d'autres oxydes et des éléments correspondants.

BIBLIOGRAPHIE.

1. CHAIGNEAU (M.) et Le MOAN (G.)-C.R., 1968, 266, série C, 1643-1645

2. CAILLAT (R.) - Ann. Chim. Phys., 1945, 20 (11), 367-420

3. CHAIGNEAU (M.) - C.R., 1968, 266, série C, 1053-1055

4. GUERIN (H.) - Traité de Manipulation et d'Analyse des Gaz 1952, 448

5. VOIRET (E.G.) et BONAIME (A.L.) - Ann. Chim. Anal, 1944, 26, 11-12

6. CORNU (A.) et Massot (R.) - Index des spectres de masse, Presses Universitaires de France, 1966

7. DENOEL (A.) - J. Pharm. Belg., 1940, 22, 179-184

8. RUH Robert P. et DAVIS Ralph.A : Brevet U.S., 2,871, 274, Janv. 27-1959

9. YUNG-LU WANG, HSHIN - GENG KUO, SHOU - SUNG WANG et YUNG-TA LIN - C.A. 1966, 64, 11.835d

10. WOOLF Cyril - Brevet U.S.,2.885,450 Mai 5 - 1959

11. FARBWERKE HOECHST A.G. Belg.631, 933 Nov.18-1963; Ger Appl Mai 5, 1962., C.A. 1964, 60, 143.850

12. CAMBOULIVES (P.) - Action des vapeurs de tétrachlorure de carbone sur les anhydrides et sur quelques composés naturels - Thése Doct. Univ. Paris. Pharm., 1910

13. BIGELOV (L.A.) - Fluorine Chemistry (éd. par J.H. Simons) 1950, 1, 373-390.

14. COLTON (R.) et CASTERFORD (H.) - Halides of the first Row Transition Metals; 1969, 274-281.

15. SIMMONS (H.) BOOTH, KRASNY-ERGEN et ROY (E.) HEATH., J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 1969-70

16. BOUVET (P.) - Gallica Pharmaceutica Acta., 1944,1, 7-14.

17. POURAUD (M.) - Action du tétrabromure de carbone sur divers oxydes., Thèse Doct. Univ. Paris. Pharm., 1960

LISTE ALPHABETIQUE DES AUTEURS.

BIGELOW (L.A.) - (13)

BONAIME (A.L.) - (5)

BOOTH SIMMONS (H.) - (15)

BOUVET (P.) - (16)

CAILLAT (R.) - (2)

CAMBOULIVES (P.) - (12)

CASTERFORD (H.) - (14)

CHAIGNEAU (M.) - (1) - (3)

COLTON (R.) - (14)

CORNU (A.) - (6)

DAVIS (A.) - (8)

DENOEL (A.) - (7)

FARBWERKE HOECHST - (11)

GUERIN (H.) - (4)

HEATH ROY (E.) - (15)

KRASNY-ERGEN (W.) - (15)

KUO HSHIN-GENG - (9)

LE MOAN (G.) - (1)

LIN (Yung-Ta) - (9)

MASSOT (R.) - (6)

RUH (Robert P.) - (8)

POURAUD (M.) - (17)

VOIRET (A.G.) - (5)

WANG (Shou-Sung) - (9)

WANG (Yung-Lu) - (9)

WOOLF (C.) - (10)

TABLE des MATIERES

AVANT PROPOS

CHAPITRE I.- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- Mode opératoire. 1
- Analyse des gaz. 2
- Analyse des solides. 15

CHAPITRE II.- DIFLUOROCHLOROBROMOMETHANE 18

CHAPITRE III.- EXPOSE DES RESULTATS

Eléments du groupe VI A. 27
- Oxyde de chrome. 28
- Anhydride molybdique 31
- Anhydride tungstique 34

Eléments du groupe VII A 42
- Oxyde de manganèse Mn_2O_3 43
- Oxyde de manganèse Mn_3O_4 46
- Oxyde de manganèse MnO_2 49

Eléments du groupe VIII 51
- Oxyde de fer Fe_2O_3 52
- Oxyde de cobalt. 56
- Oxyde de nickel. 59

Eléments du groupe I B. 64
- Oxyde de cuivre CuO. 65
- Oxyde de cuivre Cu_2O 68

Eléments du groupe II B. 70
- Oxyde de zinc. 71
- Oxyde de cadmium 74
- Oxyde de mercure HgO 77

CONCLUSION GENERALE 83

BIBLIOGRAPHIE 85

LISTE ALPHABETIQUE DES AUTEURS. 86

TABLE DES MATIERES. 87